



**You have downloaded a document from  
RE-BUS  
repository of the University of Silesia in Katowice**

**Title:** Wpływ sprzężenia spin-orbita na własności superparamagnetyczne wolframianów cynku, kobaltu i metali ziem rzadkich

**Author:** Piotr Urbanowicz

**Citation style:** Urbanowicz Piotr. (2012). Wpływ sprzężenia spin-orbita na własności superparamagnetyczne wolframianów cynku, kobaltu i metali ziem rzadkich. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersYTET ŚLĄSKI  
W KATOWICACH



Biblioteka  
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki  
i Szkolnictwa Wyższego



Uniwersytet Śląski  
Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii  
Instytut Fizyki im. Augusta Chełkowskiego  
Zakład Fizyki Krysztalów

Rozprawa doktorska  
mgr inż. Piotr Urbanowicz

**Wpływ sprzężenia spin-orbita na własności  
superparamagnetyczne wolframianów cynku,  
kobaltu i metali ziem rzadkich**

Promotor:  
prof. dr hab. inż. Tadeusz Groń

Katowice 2012

Serdecznie dziękuję Panu Promotorowi  
**prof. dr hab. inż. Tadeuszowi Groniowi** za wskazanie  
interesującego i ważnego tematu rozprawy doktorskiej,  
cenne rady i wskazówki, życzliwość i cierpliwość  
oraz pomoc w opracowaniu niniejszej pracy.

Serdecznie dziękuję Pani  
**dr hab. inż. Elżbiecie Tomaszewicz** za syntezę próbek  
oraz Panu

**dr hab. prof. UŚ Henrykowi Dudzie** i Panu  
**dr hab. prof. UŚ Józefowi Krok-Kowalskiemu** za pomoc, cenne rady  
oraz współpracę przy pomiarach elektrycznych i magnetycznych.

Dziękuję również Panu

**prof. dr hab. Jerzemu Ziolo**

Kierownikowi Zakładu Fizyki Molekularnej i Biofizyki IF UŚ  
za przychylność, stałą troskę oraz wspieranie prezentacji pracy na  
konferencjach naukowych.

DrBG 3252

*Rozprawę doktorską dedykuję  
mojej żonie i synom*

## Spis treści

1. Wstęp.....	1
2. Rodzaje uporządkowania magnetycznego w ciałach stałych.....	5
2.1. Paramagnetyzm i superparamagnetyzm.....	5
2.2. Podatność niezależna od temperatury .....	7
2.3. Podatność jonów ziem rzadkich.....	10
2.4. Sprzężenie spin-orbita .....	11
2.5. Funkcja Brillouina.....	16
2.6. Anizotropia magnetokrystaliczna.....	19
3. Synteza i właściwości wolframianów .....	19
3.1. Związki $\text{RE}_2\text{WO}_6$ .....	20
3.2. Związek $\text{Co}_2\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{14}$ .....	22
3.3. Związki $\text{ZnRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ .....	22
3.4. Związki $\text{CoRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ .....	23
3.5. Badania rentgenowskie i spektroskopowe .....	23
4. Eksperyment.....	23
4.1. Pomiar oporu elektrycznego i termosiły .....	24
4.2. Pomiar podatności stałopolowej (dc) .....	27
4.3. Pomiar podatności zmiennopolowej (ac) .....	30
4.4. Pomiar namagnesowania w magnetometrze wibracyjnym .....	33
4.5. Badania rezonansu paramagnetycznego.....	35
5. Wyniki pomiarów .....	36
5.1. Oporność elektryczna i termosiła związków $\text{RE}_2\text{WO}_6$ ( $\text{RE}=\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$ )...	37
5.2. Podatność magnetyczna dc.....	38
5.2.1. $\text{RE}_2\text{WO}_6$ ( $\text{RE}=\text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ).....	39
5.2.2. $\text{Co}_2\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{14}$ .....	42
5.2.3. $\text{ZnRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ ( $\text{RE}=\text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ) .....	43
5.2.4. $\text{CoRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ ( $\text{RE}=\text{Eu}, \text{Gd}$ ) .....	46
5.3. Podatność magnetyczna ac .....	48
5.3.1. $\text{RE}_2\text{WO}_6$ ( $\text{RE}=\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Ho}$ ).....	49
5.3.2. $(\text{Co}, \text{Zn})\text{RE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ .....	52
5.4. Namagnesowanie .....	54
5.4.1. $\text{RE}_2\text{WO}_6$ ( $\text{RE}=\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ ) .....	55

5.4.2. $\text{Co}_2\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{14}$ .....	62
5.4.3. $\text{ZnRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ (RE= Nd,Eu,Gd,Dy,Ho).....	64
5.4.4. $\text{CoRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ (RE=Sm,Eu,Gd).....	70
5.5. Rezonans paramagnetyczny.....	75
5.5.1. $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ .....	75
5.5.2. $\text{CoGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ .....	78
6. Wyniki obliczeń.....	80
6.1. Energia anizotropii związków $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ i $\text{CoGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ .....	80
6.2. Wyznaczanie czynnika Landégo funkcją Brillouina .....	81
6.2.1. $\text{RE}_2\text{WO}_6$ (RE=Nd,Gd,Dy,Ho) .....	82
6.2.2. $\text{Co}_2\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{14}$ .....	84
6.2.3. $\text{ZnRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ (RE= Nd,Gd,Dy,Ho) .....	85
6.2.4. $\text{CoRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ (RE=Sm,Eu,Gd).....	86
7. Dyskusja.....	88
7.1. Sprzężenie spin-orbita .....	89
7.2. Anizotropia magnetokrystaliczna .....	90
7.3. Paramagnetyzm i superparamagnetyzm .....	91
8. Podsumowanie.....	93
9. Literatura .....	96
10. Spis rysunków i tabel.....	100
11. Dorobek naukowy autora.....	105
12. Summary.....	108



## 1. Wstęp.

*Pierwiastki ziem rzadkich*, wg IUPAC, to skand i itr ( $_{21}\text{Sc}$ ,  $_{39}\text{Y}$ ) oraz pierwiastki należące do rodziny lantanowców, tj. pierwiastki o liczbach atomowych od 57 do 71 ( $_{57}\text{La}$ – $_{71}\text{Lu}$ ) [1]. Cechą charakterystyczną lantanowców, wyłączając lantan, jest stopniowe obsadzanie elektronami orbitali  $4f$ . Dla tej grupy pierwiastków, wyraźniej niż w przypadku pierwiastków  $d$ -elektronowych obserwowane jest zjawisko kontrakcji promienia atomowego i jonowego [2–5]. Pomimo zachodzącego zjawiska „kontrakcji lantanowej”, jony  $\text{Ln}^{3+}$  mają zbliżone do siebie promienie jonowe, co decyduje o bardzo dużym podobieństwie właściwości fizykochemicznych ich związków [2]. Liczne związki zawierające jony  $\text{Ln}^{3+}$  naświetlone promieniowaniem elektromagnetycznym z zakresu widzialnego, nadfioletu lub podczerwieni wykazują luminescencję wywołaną głównie przejściami elektronowymi  $f$ - $f$ . Widma luminescencyjne tych związków składają się z intensywnych i wąskich pasm emisyjnych. Jony lantanowców, za wyjątkiem jonów o konfiguracjach  $f^0$  ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ) oraz  $f^{14}$  ( $\text{Yb}^{2+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$ ), wykazują silny paramagnetyzm wywołany niesparowanymi elektronami poziomu  $f$ . W jonach  $\text{Ln}^{n+}$  ( $n = 2, 3$  lub  $4$ ) elektrony  $4f$  są silnie ekranowane przez elektrony z zewnętrznych powłok elektronowych ( $5s$  i  $5p$ ) co powoduje bardzo duże podobieństwo właściwości fizykochemicznych związków lantanowców. W przeciwieństwie do pierwiastków  $d$ -elektronowych, oddziaływanie elektronów  $4f$  jonów lantanowców z polem krystalicznym wytwarzanym przez jony sąsiadujące z nimi w sieci krystalicznej jest znikome. Na całkowity moment magnetyczny jonów  $\text{Ln}^{3+}$  składa się zarówno wypadkowy moment spinowy, jak i wypadkowy moment orbitalny niesparowanych elektronów  $4f$ . Lantanowce tworzą związki, które w przeważającym stopniu wykazują charakter jonowy. Molibdeniany(VI), wolframiany(VI) czy halogenki tych pierwiastków charakteryzują się także wysoką trwałością termiczną i odpornością chemiczną [2].



Lantanowce i ich związki, ze względu na interesujące właściwości fizykochemiczne, znalazły olbrzymie zastosowanie w wielu ważnych dziedzinach techniki, takich jak: optyka, elektronika, optoelektronika, ceramika oraz w przemyśle chemicznym i farmaceutycznym [6].

Od szeregu już lat szczególnym zainteresowaniem cieszą się molibdeniany(VI) oraz wolframiany(VI) metali *s*-elektronowych i pierwiastków ziem rzadkich, głównie itru, lantanu lub gadolinu o ogólnym wzorze  $MRE(XO_4)_2$  ( $M$  – litowiec,  $RE = Y, La, Gd$ ;  $X = Mo, W$ ) [7–9]. Związki te znalazły zastosowanie jako matryce laserów stałych. W wyniku domieszkowania jonami:  $Nd^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$  lub  $Yb^{3+}$  między innymi takich związków jak:  $KY(WO_4)_2$  [10],  $KGd(WO_4)_2$  [11–19],  $NaY(WO_4)_2$  [20] oraz  $NaLa(XO_4)_2$  ( $X = Mo, W$ ) [7, 21–24] otrzymano szereg tzw. laserów krystalicznych wzbudzanych diodą świecącą (*ang. diode pumped solid-state lasers DPSSLs*). Lasery te, emitują krótkotrwałe (rzędu nanosekund), wysokoenergetyczne impulsy świetlne i charakteryzują się wysoką sprawnością i wydajnością. Lasery krystaliczne wykorzystywane są m.in. w medycynie do przeprowadzania bezkrwawych zabiegów okulistycznych i stomatologicznych, a także w przemyśle zbrojeniowym do produkcji celowników laserowych i anten radarowych.

W XX wieku rozpoczęto, na skalę przemysłową, produkcję nowej generacji diod elektroluminescencyjnych emitujących światło o różnych zakresach długości fal (*ang. light emitting diodes LEDs*) [6, 25]. Pod koniec ubiegłego wieku wprowadzono do masowej produkcji diody emitujące światło białe, tzw. *white light emitting diodes (WLEDs)* [26, 27]. Diody te, nazywane coraz częściej „oświetleniem następnej generacji”, wypierają skutecznie tradycyjne źródło światła białego jakim są żarówki. Diody elektroluminescencyjne charakteryzują się bardzo wysoką trwałością i niezawodnością pracy, są odporne na uszkodzenia mechaniczne, a przede wszystkim zapewniają oszczędność energii elektrycznej. W pierwszej wyprodukowanej diodzie WLED światło białe uzyskano poprzez jednoczesne zastosowanie dwu materiałów luminescencyjnych, tj. azotku galu ( $GaN$ ) oraz

granatu itrowo-glinowego domieszkowanego jonami ceru(III) (YAG:Ce<sup>3+</sup>) [25, 27]. Obecnie materiały luminescencyjne stosowane w diodach WLEDs są kombinacją trzech materiałów, a mianowicie: ZnS:Cu<sup>+</sup>/Al<sup>3+</sup> (luminofor emitujący światło zielone), Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup> (luminofor emitujący światło czerwone) oraz BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup> (luminofor emitujący światło niebieskie) [25, 26]. Wydajność świetlna luminoforu Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup> jest około ośmiokrotnie mniejsza niż dwu pozostałych i to zadecydowało o konieczności zastąpienia go innymi materiałami, wykazującymi wyższą sprawność świetlną [26]. Z danych literaturowych wiadomo, że stosowany dotychczas siarczek ditlenek diitru domieszkowany jonami Eu<sup>3+</sup> może być z powodzeniem zastąpiony takimi materiałami luminescencyjnymi jak: molibdeniano(VI)-wolframiany(VI) sodu i metali ziem rzadkich domieszkowane jonami Eu<sup>3+</sup> (NaRE(WO<sub>4</sub>)<sub>2-x</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>:Eu<sup>3+</sup>, gdzie RE = Y, Gd) [26], molibdeniano(VI)-wolframiany(VI) litowców i europu(III) (MEu(WO<sub>4</sub>)<sub>2-x</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>, gdzie M = Li lub K) [28, 29] oraz molibdeniano(VI)-wolframiany(VI), a także molibdeniany(VI) gadolinu domieszkowane jonami Eu<sup>3+</sup>, tj. Gd<sub>2-y</sub>Eu<sub>y</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3-x</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>x</sub> [30], Gd<sub>2-x</sub>Eu<sub>x</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [27] oraz Gd<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>9</sub>:Eu<sup>3+</sup> [31].

Głównym celem pracy było zbadanie wpływu sprzężenia spin-orbita na własności superparamagnetyczne wolframianów(VI) cynku, kobaltu i pierwiastków ziem rzadkich.

Praca doktorska składa się z części teoretycznej obejmującej rozdziały 2-3, w których opisany jest porządek magnetyczny w ciałach stałych oraz synteza i właściwości badanych związków. W rozdziale 2 omówiono stan paramagnetyczny i superparamagnetyczny, człony podatności magnetycznej niezależne od temperatury, podatność jonów ziem rzadkich, sprzężenie spin-orbita a także funkcję Brillouina wykorzystaną do oszacowania czynnika Landégo w badanych wolframianach. Rozdział kończy obliczanie energii anizotropii definiowanej jako 1/8 powierzchni pętli histerezy. W rozdziale 3 został podany sposób otrzymywania związków RE<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>, Co<sub>2</sub>Sm<sub>2</sub>W<sub>3</sub>O<sub>14</sub>,

$\text{ZnRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ ,  $\text{CoRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  i ich wybrane właściwości. Rozdział ten kończy opis metod badań strukturalnych i spektroskopowych.

Część doświadczalna obejmuje rozdziały 4-5. W rozdziale 4 podano sposób pomiaru oporu elektrycznego w  $\text{RE}_2\text{WO}_6$ , pomiar podatności na stało polowej (dc) wadze Cahn, pomiar podatności zmiennie polowej (ac) w magnetometrze LackeShore, pomiar namagnesowania w magnetometrze wibracyjnym oraz badania rezonansu paramagnetycznego. Rozdział 5 omawia wyniki pomiarów oporności elektrycznej i termosity w związkach  $\text{RE}_2\text{WO}_6$ , wyniki pomiarów podatności magnetycznej dc i namagnesowania w  $\text{RE}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{Co}_2\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{14}$ ,  $\text{ZnRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ ,  $\text{CoRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ , wyniki pomiarów podatności magnetycznej ac w  $\text{RE}_2\text{WO}_6$ ,  $(\text{Co,Zn})\text{Eu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  oraz wyniki pomiarów rezonansu paramagnetycznego w  $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_6$  i  $\text{CoGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ . Rozdział 6 zawiera wyniki obliczeń energii anizotropii w wolframianach  $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_6$  i  $\text{CoGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  oraz wartości czynnika Landégo oszacowanego z dopasowania izoterm magnetycznych w temperaturze 4,2 K w  $\text{RE}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{Co}_2\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{14}$ ,  $\text{ZnRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  oraz  $\text{CoRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ .

Rozdział 7 zawiera dyskusję wyników i obliczeń pomiarów magnetycznych w kontekście sprzężenia spin-orbita i anizotropii magnetokrystalicznej w badanych paramagnetykach i superparamagnetykach.

Pracę doktorską kończy podsumowanie, spis literatury zawierający 62 pozycje bibliograficzne, spis rysunków i tabel, dorobek naukowy autora oraz streszczenie pracy w języku angielskim.

## 2. Rodzaje uporządkowania magnetycznego w ciałach stałych.

Wyróżnia się pięć podstawowych typów uporządkowania magnetycznego w ciałach stałych, to jest diamagnetyzm, paramagnetyzm, ferromagnetyzm, antyferromagnetyzm i ferrimagnetyzm. Zostało dowiedzione, że poza diamagnetyzmem pochodzącym od całkowicie zapełnionych powłok elektronowych oraz diamagnetyzmem i paramagnetyzmem pochodzącym od elektronów przewodnictwa, uporządkowanie magnetyczne pochodzi od stałych mikroskopowych momentów magnetycznych zlokalizowanych na jonach w ciele stałym [32]. Różnice we właściwościach magnetycznych ciał stałych związane są ze wzajemnym uporządkowaniem tych momentów. Oprócz pięciu podstawowych typów istnieje jeszcze dziewięć typów uporządkowania magnetycznego, które można podzielić na trzy grupy:

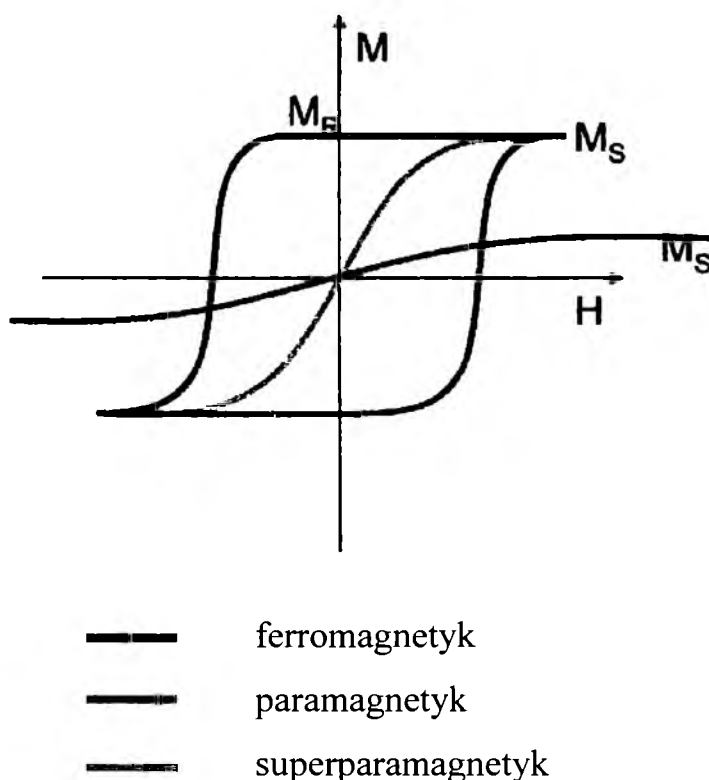
- ferromagnetyzm i jego pochodne (metamagnetyzm, początkowy ferromagnetyzm i superparamagnetyzm),
- paramagnetyzm i jego pochodne (speromagnetyzm, asperomagnetyzm, helimagnetyzm, szkło spinowe, miktomagnetyzm),
- ferrimagnetyzm i jego pochodne (sperimagnetyzm).

W niniejszej pracy rozważania zostaną ograniczone do paramagnetyzmu i superparamagnetyzmu ze względu na właściwości badanych wolframianów.

### 2.1. Paramagnetyzm i superparamagnetyzm.

Idealny paramagnetyzm jest rodzajem niekooperatywnego magnetyzmu, którego źródłem są spontaniczne momenty magnetyczne. W idealnym przypadku są one identyczne i zlokalizowane w izotropowym środowisku, wystarczająco rozdzielone by nie oddziaływały ze sobą. Charakteryzuje go podatność  $\chi$ , która maleje ze wzrostem temperatury zgodnie z prawem Curie ( $\chi=C/T$ , gdzie  $C$  jest stałą Curie). Idealny paramagnetyzm jest szczególnym przypadkiem paramagnetyzmu, gdyż zwykle momenty magnetyczne są

sprzęgnięte poprzez oddziaływania wymienne i jest on opisany bardziej ogólnym prawem zwanym prawem Curie-Weissa  $\chi=C/(T-\theta)$ . Wielkość  $\theta$  jest miarą krótkozasięgowego oddziaływania pomiędzy momentami magnetycznymi. W związku z tym prawo Curie-Weissa opisuje kooperatywny magnetyzm, który dominuje, jeżeli energia termiczna momentów magnetycznych w paramagnetyku jest dostatecznie niska.



Rys. 1. Namagnesowanie  $M$  w funkcji pola magnetycznego  $H$  dla ferromagnetyka, paramagnetyka i superparamagnetyka.

W superparamagnetyku namagnesowanie ferromagnetycznej cząstki jest zdeterminowane przez jej rozmiar. Wraz ze zmniejszaniem się ziaren próbki wielodomenowa struktura ferromagnetyczna rozpada się na jednodomenowe cząstki z ferromagnetycznym uporządkowaniem wszystkich jej momentów wzdłuż tego samego kierunku. To różni tę cząstkę od konwencjonalnego paramagnetyka, ponieważ jej namagnesowanie jest jednym wielkim momentem magnetycznym będącym sumą tysięcy momentów magnetycznych

zlokalizowanych w atomach w ferromagnetycznej cząstce małej na tyle aby ujawnić paramagnetyzm, stąd nazwa superparamagnetyzm. Można wyróżnić dwie charakterystyczne właściwości superparamagnetyka. Są to: brak histerezy w polowej zależności namagnesowania  $\sigma(H)$  oraz fakt, że namagnesowanie jest uniwersalną funkcją  $H/T$ . Pętla histerezy może pojawić się w superparamagnetyku, w którym fluktuacje wektora namagnesowania wzdłuż łatwego kierunku magnetyzacji są blokowane. Innymi słowy histereza z zerowym polem koercji i zerową remanencją jest konsekwencją stabilnego namagnesowania jednodomenowej cząstki i temperatura, w której to się pojawia nazywa się temperaturą blokowania  $T_B$ . Różnica pomiędzy ferromagnetykiem, superparamagnetykiem i paramagnetykiem jest zilustrowana na przykładzie zależności namagnesowania w funkcji pola na poglądowym wykresie namagnesowania  $M$  w funkcji pola magnetycznego  $H$  (rys. 1).

## 2.2. Podatność niezależna od temperatury.

W ogólności całkowita mierzona podatność magnetyczna jest sumą podatności paramagnetycznej Curie-Weissa oraz niezależnych od temperatury przyczynków diamagnetycznych (orbitalnego i Landaua), przyczynków paramagnetycznych (Van Vlecka i Pauliego) oraz innych nieznanych:

$$\chi(T) = \frac{C}{T - \theta} + \chi_{dia} + \chi_{Landau} + \chi_{Pauli} + \chi_{VT} + \dots \quad (1)$$

Przyczynek diamagnetyczny orbitalny  $\chi_{dia}$ :

$$\chi_{dia} = -\frac{Ze^2 N}{6mc^2} \langle r^2 \rangle \quad (2)$$

pochodzi od indukowanych prądów Lenza, gdzie  $Z$  jest całkowitą liczbą elektronów w atomie,  $N$  jest liczbą atomów w jednostce objętości,  $\langle r^2 \rangle$  jest średnim kwadratem promienia chmury ładunku elektronowego wokół atomu.

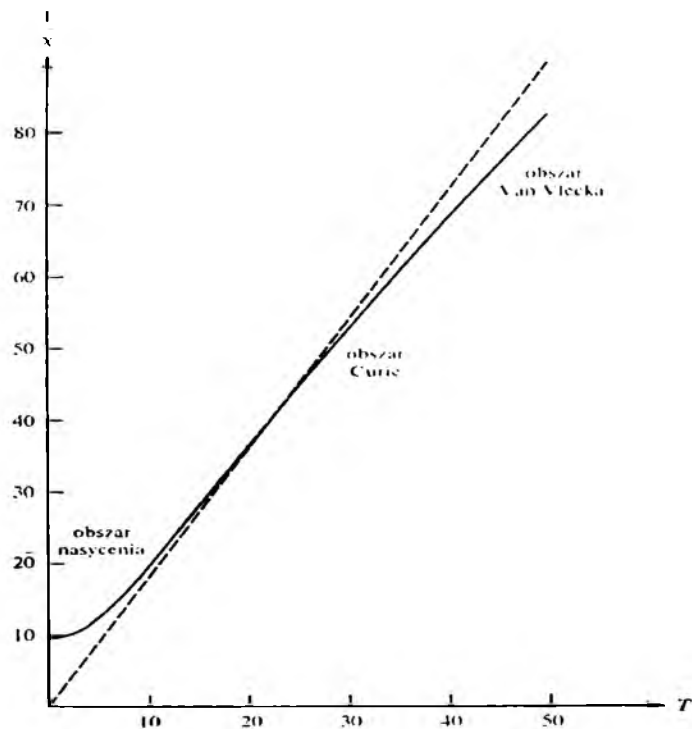
Przyczynek diamagnetyczny Landaua  $\chi_{Landau}$ :

$$\chi_{Landau} = -\frac{e^2 k_F}{12\pi^2 mc^2} \quad (3)$$

pochodzi od orbitalnych momentów magnetycznych indukowanych w układzie elektronów swobodnych w metalu gdzie  $k_F$  jest promieniem Fermiego.

W podejściu klasycznym (twierdzenie Pani van Leeuwen) metal nie daje odpowiedzi na pole magnetyczne zewnętrzne, bo elektrony poruszające się po orbitach kołowych prostopadle do pola magnetycznego dają wkład diamagnetyczny, natomiast elektrony, których ruch orbitalny zostaje przzerwany na powierzchni, dają wkład paramagnetyczny i oba te przyczynki znoszą się.

Jednak w podejściu kwantowomechanicznym Landaua metal reaguje na pole magnetyczne i jest to reakcja diamagnetyczna, gdyż elektrony natrafiające w swym ruchu po orbitach kołowych na granice próbki mają zwykle duże liczby kwantowe. W konsekwencji momenty diamagnetyczne pochodzące od elektronów pozostających w objętości próbki są większe niż momenty paramagnetyczne pochodzące od elektronów brzegowych.

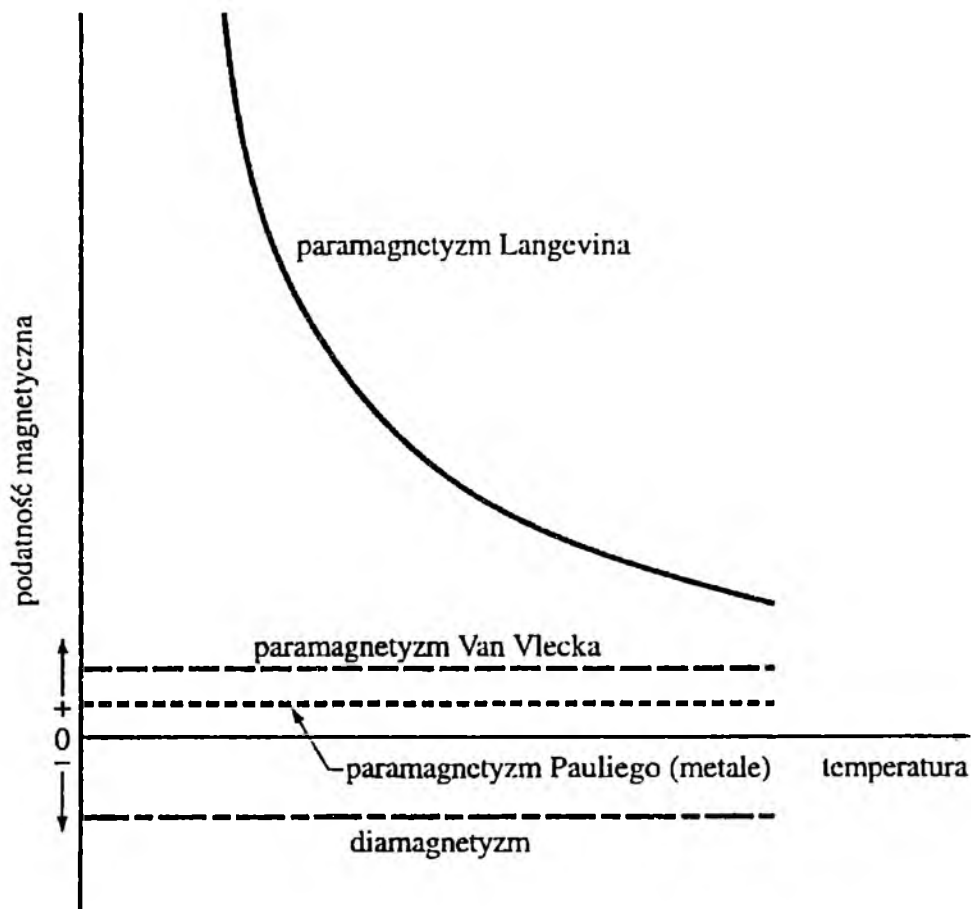


Rys. 2. Odwrotność podatności  $1/\chi$  jako funkcja temperatury  $T$  dla spinu  $3/2$  w polu magnetycznym 30 kOe. Na rysunku zaznaczone są obszary nasycenia, Curie i Van Vlecka [33].

Przyczynę paramagnetyczną Van Vlecka pochodzi od części momentu orbitalnego „domieszanej” do stanu podstawowego przez orbitalny efekt Zeemana:

$$\chi_{11} = \frac{2N}{\Delta} \left| \langle s | \mu_z | 0 \rangle \right|^2 \quad (4)$$

gdzie  $\Delta = E_s - E_0$ ,  $E_0$  i  $E_s$  są odpowiednio energiami stanu podstawowego i wzbudzonego,  $\langle s | \mu_z | 0 \rangle$  jest elementem macierzowym operatora momentu magnetycznego wiążącym stan podstawowy  $|0\rangle$  ze stanem wzbudzonym  $|s\rangle$  o energii  $\Delta$  ponad stan podstawowy.



Rys. 3. Podatność magnetyczna dla substancji diamagnetycznych i paramagnetycznych zależnych (linia ciągła) i niezależnych (linie przerywane) od temperatury [34].



Przyczynę paramagnetyczną Pauliego  $\chi_{\text{Pauli}}$ :

$$\chi_{\text{Pauli}} = \frac{e^2 k_F}{4\pi^2 mc^2} \quad (5)$$

jest spinową odpowiedzią układu elektronów swobodnych na jednorodne pole magnetyczne. Charakterystyki podatności magnetycznych substancji diamagnetycznych i paramagnetycznych ilustruje rysunek 3.

Ze wzorów 1-5 wynika, że przyczynki podatności magnetycznej niezależne od temperatury mają różne wartości i różne znaki dlatego w pomiarze magnetycznym są trudne do rozdzielenia. Z tego względu w dalszej części pracy będą te przyczynki nazywane resztkową podatnością magnetyczną i oznaczane przez  $\chi_0$ . W przypadku badanych przeze mnie wolframianów, które są izolatorami istotne znaczenie będą mieć tylko przyczynki podatności magnetycznej orbitalnej i Van Vlecka.

### 2.3. Podatność jonów ziem rzadkich.

W badanych wolframianach o ogólnym wzorze  $\text{RE}_2\text{WO}_6$  i  $\text{ZnRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  za paramagnetyzm odpowiedzialne są elektrony  $4f$  trójwartościowych jonów ziem rzadkich, które ulokowane są wewnątrz każdego jonu i otoczone przez całkowicie zapełnione powłoki elektronowe  $5s$  i  $5p$ . Z tego też powodu można je uznać za jony prawie swobodne i nie oddziałujące ze sobą. Wyniki pomiarów momentu efektywnego satysfakcjonująco zgadzają się z wartościami efektywnej liczby magnetonów Bohra danej wzorem [35]:

$$p_{\text{eff}} = g\sqrt{J(J+1)}, \quad (6)$$

gdzie  $g$  jest współczynnikiem rozszczepienia spektroskopowego a  $J$  jest liczbą kwantową wypadkowego momentu pędu. W tabeli 1 zamieszczono teoretyczne i doświadczalne wartości momentu efektywnego wraz z podaniem liczby elektronów  $4f$  oraz oznaczenia stanu podstawowego ziemi rzadkiej. Z wyjątkiem

jonów  $\text{Sm}^{3+}$  i  $\text{Eu}^{3+}$  zgodność pomiędzy teorią a doświadczeniem jest zadawalająca. Podatność jonów  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  i  $\text{Er}^{3+}$  spełnia prawo Curie, natomiast dla jonów  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  i  $\text{Yb}^{3+}$  wykazuje odchylenia i jest opisywana prawem Curie-Weissa. W przypadku jonów  $\text{Sm}^{3+}$  i  $\text{Eu}^{3+}$  podatności magnetycznej nie może opisać ani prawem Curie ani prawem Curie-Weissa. Wynika to stąd, że odległości między poziomami energetycznymi w multiplemie nie są zbyt duże w porównaniu z energią termiczną  $kT$ , która powoduje, że niektóre atomy są w stanach wzbudzonych.

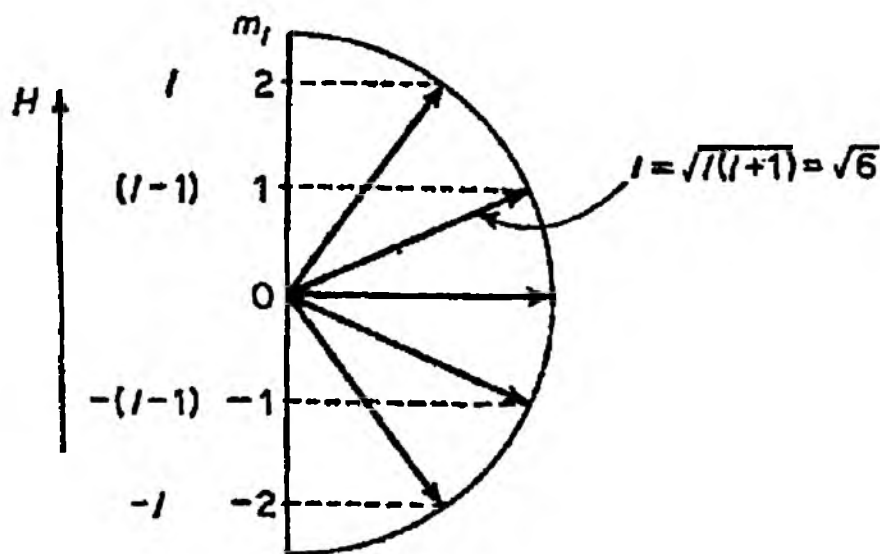
Tabela 1. Efektywne liczby magnetonów  $p_{\text{eff}}$  dla jonów ziem rzadkich [34-36].

Jon	Liczba elektronów 4f	Poziom podstawowy	Teoria		Eksperyment
			g	$p_{\text{eff}} = g\sqrt{J(J+1)}$	
$\text{La}^{3+}$	0	$^1S_0$	-	0,00	diamagnetyk
$\text{Ce}^{3+}$ , $\text{Pr}^{4+}$	1	$^2F_{5/2}$	6/7	2,54	2,4
$\text{Pr}^{3+}$	2	$^3H_4$	4/5	3,58	3,6
$\text{Nd}^{3+}$	3	$^4I_{9/2}$	8/11	3,62	3,6
$\text{Pm}^{3+}$	4	$^5I_4$	3/5	2,68	-
$\text{Sm}^{3+}$	5	$^6H_{5/2}$	2/7	0,84	1,5
$\text{Eu}^{3+}$ , $\text{Sm}^{2+}$	6	$^7F_0$	-	0,00	3,6
$\text{Gd}^{3+}$ , $\text{Eu}^{2+}$	7	$^8S_{7/2}$	2	7,94	8,0
$\text{Tb}^{3+}$	8	$^7F_6$	3/2	9,72	9,6
$\text{Dy}^{3+}$	9	$^6H_{15/2}$	4/3	10,63	10,6
$\text{Ho}^{3+}$	10	$^5I_8$	5/4	10,60	10,4
$\text{Er}^{3+}$	11	$^4I_{15/2}$	6/5	9,59	9,4
$\text{Tm}^{3+}$	12	$^3H_6$	7/6	7,57	7,3
$\text{Yb}^{3+}$	13	$^2F_{7/2}$	8/7	4,54	4,5
$\text{Lu}^{3+}$ , $\text{Yb}^{2+}$	14	$^1S_0$	-	0,00	diamagnetyk

## 2.4. Sprzężenie spin-orbita.

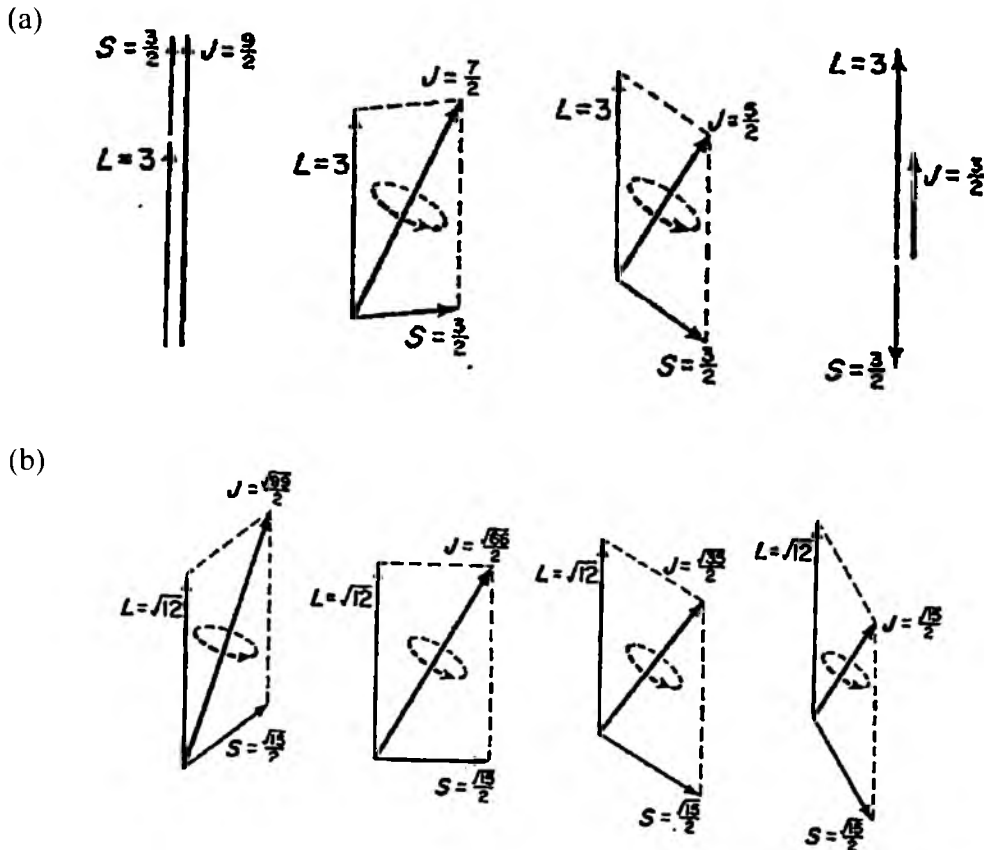
W układach wieloelektronowych konieczne jest uwzględnienie momentu wypadkowego wszystkich elektronów w celu określenia paramagnetycznych

własności substancji. Dlatego do ich opisu potrzebne jest określenie związku między liczbami kwantowymi a momentem pędu. I tak, główna liczba kwantowa,  $n$ , opisuje obszar najbardziej prawdopodobnego przebywania elektronu, przyjmuje wartości z zakresu  $(0, 1, 2, \dots, \infty)$ , każda z tych wartości odpowiada innej energii. Orbitalna liczba kwantowa  $l$  przyjmuje wartości od 0 do  $(n-1)$ , opisuje kształt orbitala, a także częściowo określa jego energię. Liczba ta jest związana z wektorem orbitalnego momentu pędu  $l = \hbar(l(l+1))^{1/2}$ , który może przyjmować  $2l$  różnych orientacji w przestrzeni. Rzuty tego wektora na wyróżniony kierunek zewnętrznego pola magnetycznego w przedziale od  $-l$  do  $+l$  są znane jako magnetyczna liczba kwantowa  $m_l$ . W podobny sposób zdefiniowana jest spinowa liczba kwantowa  $s$  związana ze spinowym momentem pędu  $s = \hbar(s(s+1))^{1/2}$ . Wartość  $s$  wynosi zawsze  $1/2$  i  $s$  może być zwrócony równoległe albo antyrównoległe do pola magnetycznego. Rzut wektora  $s$  przyjmuje dwie wartości zwane spinową liczbą kwantową  $m_s = 1/2$  lub  $m_s = -1/2$ . Ilustrację liczb kwantowych przedstawia rysunek 4.



Rys. 4. Ilustracja liczb kwantowych jako rzutu wektora  $l$  na kierunek pola magnetycznego  $H$  dla  $n=3$  [36].

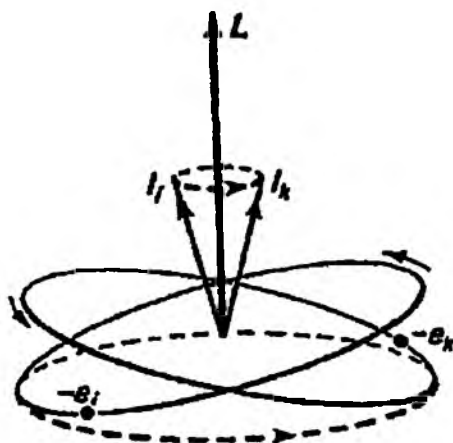
Wektory spinowego i orbitalnego momentu pędu elektronów mogą sprzęgać się na różne sposoby, które odpowiadają różnym możliwym oddziaływaniom. Pochodzenie tych oddziaływań może być wymienne, elektrostatyczne lub magnetyczne. Wpływ kwantowania polega na tym, że w każdym wypadku pojawia się dyskretna liczba uporządkowań odpowiadająca różnym energiom. Zwykle dla wygody sprzężenie przedstawiane jest w postaci diagramu wektorowego, chociaż z mechaniki kwantowej wiadomo, że wektory momentu pędu są macierzami. Na rysunku 5 przedstawione są proste (a) i bardziej złożone (b) sposoby składania wektorów  $L$  i  $S$ , dające wymierne (a) i niewymierne (b) wartości wypadkowego momentu pędu  $J$ .



Rys. 5. Proste (a) i bardziej złożone (b) sposoby dodawania wektorów  $L$  i  $S$ , dające wymierne (a) i niewymierne (b) wartości wypadkowego momentu pędu  $J$  [36].

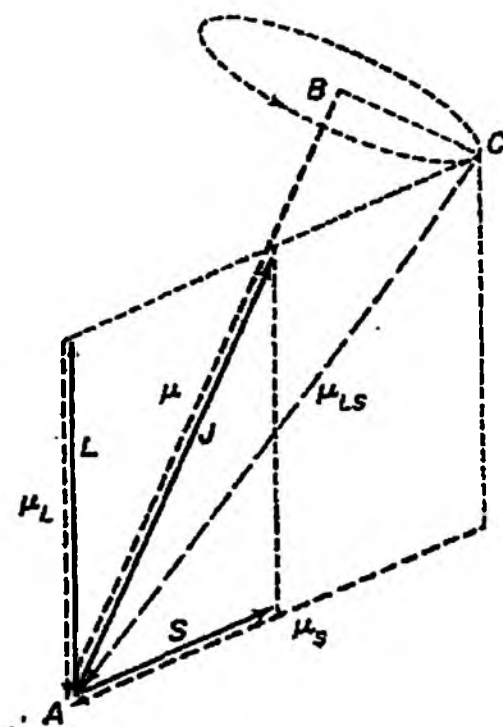
Możemy wyróżnić następujące rodzaje sprzężeń:  $s_i s_k$ ,  $l_i l_k$ ,  $s_i l_i$  i  $s_i l_k$  gdzie  $i$  i  $k$  oznaczają różne elektrony. Sprzężenie  $s_i s_k$  jest sprzężeniem spinowych wektorów momentu pędu różnych elektronów i wymienny efekt jest największy

kiedy spiny elektronów są równoległe, to jest, kiedy wypadkowy spinowy moment pędu jest maksymalny, zgodnie z pierwszą regułą Hunda. Sprzężenie  $l_i l_k$  jest sprzężeniem orbitalnych momentów pędu różnych elektronów, których wektory  $l_i$  i  $l_k$  tworzą określony kąt. Orbity elektronów i stowarzyszone z nimi wektory  $l_i$  i  $l_k$  precesują wokół wektora wypadkowego momentu pędu  $L$  są przedstawione na rysunku 6. W związku z odpychaniem elektrostatycznym elektrony mają tendencję do zajmowania położeń po przeciwnych stronach jądra atomowego tak daleko jeden od drugiego jak to jest tylko możliwe. Najbardziej stabilne jest uporządkowanie, kiedy wektory  $l$  są ustawione możliwie równoległe, dając możliwie maksymalny wypadkowy moment pędu, zgodnie z drugą regułą Hunda.



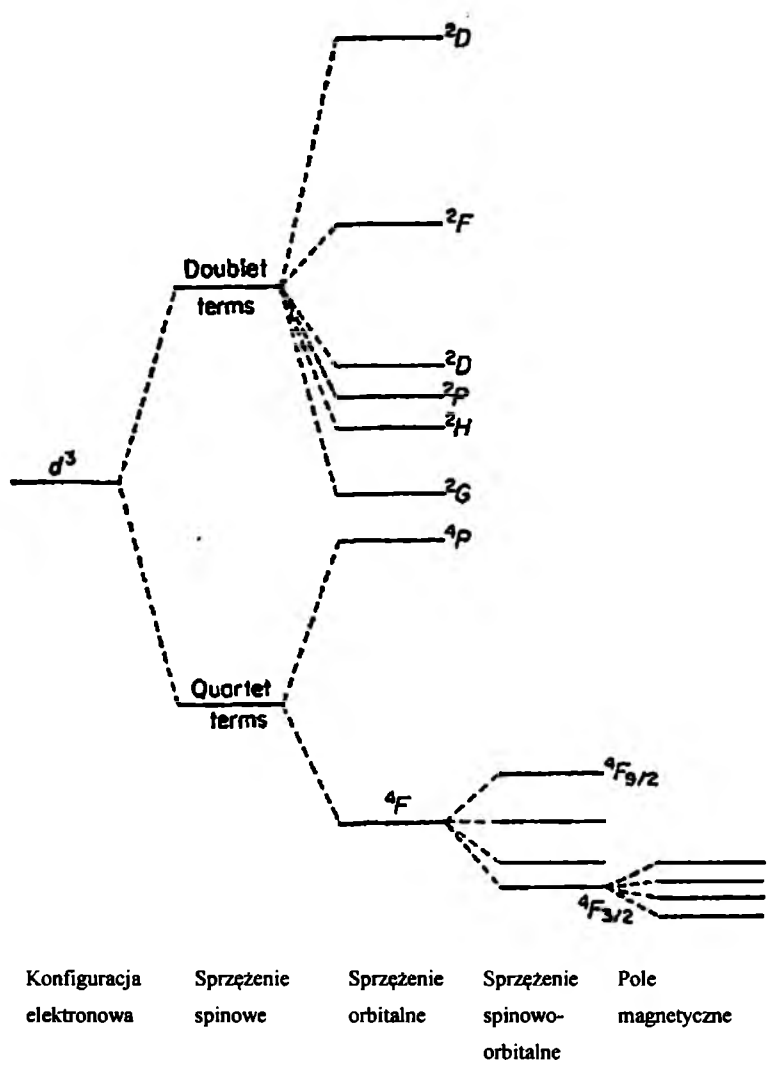
Rys. 6. Przestrzenne ułożenie orbit elektronowych i precesujących wektorów  $l_i$  i  $l_k$  wokół kierunku wypadkowego momentu pędu  $L$  [36].

Sprzężenie  $s_i l_i$  jest sprzężeniem spin-orbita pomiędzy spinowym a orbitalnym momentem pędu tego samego elektronu. Natura tego sprzężenia jest magnetyczna ponieważ elektron krążący wokół jądra wytwarza pole magnetyczne zależne od efektywnego ładunku jądra, które oddziałuje ze spinowym momentem magnetycznym elektronu. Siła sprzężenia spin-orbita rośnie ze wzrostem liczby atomowej pierwiastka ponieważ ładunek jądra wzrasta. Schematycznie sprzężenie pomiędzy wektorami  $L$  i  $S$  oraz stowarzyszonymi z nimi momentami magnetycznymi ilustruje rysunek 7.



Rys. 7. Sprzężenie pomiędzy wektorami  $L$  i  $S$  oraz stowarzyszonymi z nimi momentami magnetycznymi  $\mu_L$  i  $\mu_S$ . Z powodu anomalii spinowej wypadkowy moment magnetyczny  $\mu_{LS}$  jest zwrócony przeciwnie do wypadkowego moment pędu  $J$ . Przy dużej precesji  $\mu_L$  i  $\mu_S$  składowa  $BC$  uśrednia się do zera dając wypadkowy moment magnetyczny  $\mu$  w kierunku  $J$  [36].

Sprzężenie  $s_i l_k$  jest formą sprzężenia spin-orbita ponieważ pojawia się pomiędzy spinowym i orbitalnym momentem pędu różnych elektronów, jest ono jednakże bardzo słabe w porównaniu do sprzężenia  $s_i l_i$ . Wypadkowy moment pędu dla całego atomu lub jonu zależy od względnej wielkości wyżej wymienionych oddziaływań. Jeżeli oddziaływania są porównywalne między sobą to sytuacja jest bardzo złożona, ale dwa skrajne przypadki można wyróżnić: (1)  $s_i l_i > l_i l_k > s_i l_i$  i (2)  $s_i l_i > s_i s_k > l_i l_k$ . Przypadek (1) znany jest jako sprzężenie Russella-Saundersa (L-S), które ma zastosowanie w przypadku lekkich pierwiastków. Przypadek (2) występuje w sprzężeniu  $jj$  (rzadko w stanie czystym) i dotyczy częściowo ciężkich pierwiastków, szczególnie w ich stanach wzbudzonych. Schematycznie rozszczepienie jonu  $d^3$  z uwzględnieniem wyżej wymienionych sprzężeń ilustruje rysunek 8.



Rys. 8. Rozszczepienie swobodnego jonu w konfiguracji  $d^3$  w polu magnetycznym ilustrujące sprzężenie spinowe, orbitalne i spinowo-orbitalne [36].

2.5 Funkcja Brillouina.

W celu oszacowania wkładu orbitalnego do momentu magnetycznego można posłużyć się kwantową teorią paramagnetyzmu, która w niskich temperaturach i wysokich polach magnetycznych daje wyrażenie na namagnesowanie w postaci:

$$\sigma = \sigma_0 B_J(x),$$

(7)

gdzie  $\sigma_0$  jest namagnesowaniem dla największej wartości  $H/T$ ,  $B_J(x)$  jest funkcją Brillouina wyrażoną wzorem:

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth\frac{x}{2J} \quad (8)$$

gdzie  $J$  w równaniu (8) jest zdefiniowane jako efektywny moment pędu,  $x = g_{\text{fit}} \mu_B H / kT$ ,  $g_{\text{fit}}$  jest czynnikiem Landégo wynikającym z dopasowania. Równanie (7) jest słuszne dla szerokich multipletów, dla których odstęp między poziomami energetycznymi jest dużo większy od energii termicznej  $kT$ . Kiedy  $J \rightarrow \infty$ , wówczas wszystkie orientacje momentu magnetycznego są możliwe i w polu magnetycznym otrzymujemy:

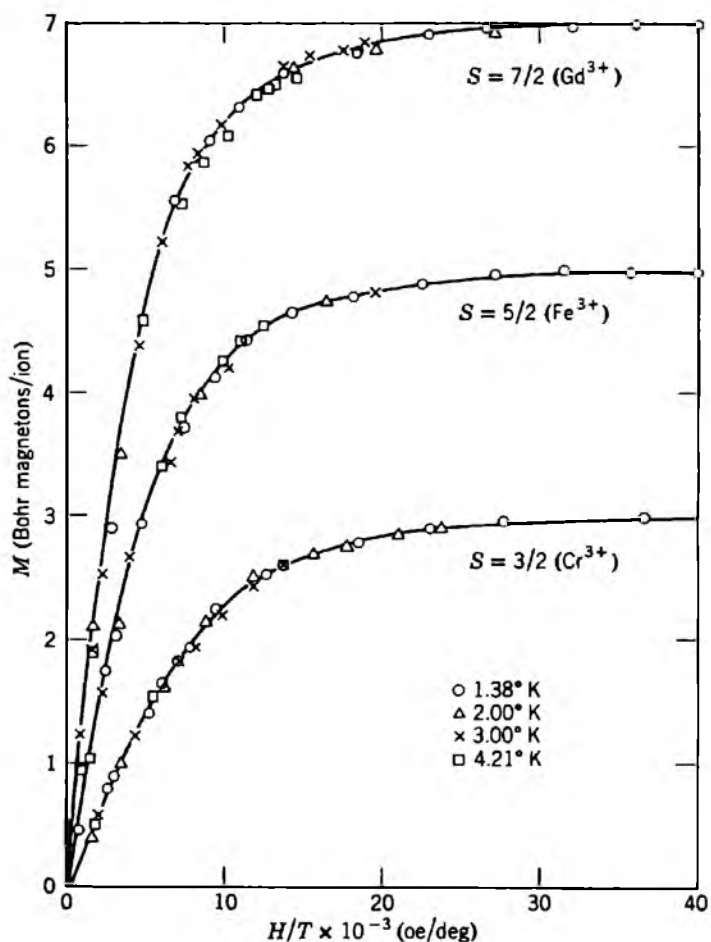
$$\lim_{J \rightarrow \infty} B_J(x) = \coth x - \frac{1}{x} = L(x) \quad (9)$$

gdzie  $L(x)$  jest klasyczną funkcją Langevina, wywiedzioną w 1905 r. przez Paula Langevina. Równanie (9) jest przykładem zasady odpowiedniości Bohra, która mówi, że wynik kwantowo-mechaniczny przechodzi w klasyczny dla dużych liczb kwantowych. Wyniki dopasowań funkcji Brillouina do danych doświadczalnych namagnesowania soli paramagnetycznych zawierających trójwartościowe jony  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{Cr}^{3+}$  ilustruje rys. 9 [35].

Powyższe rozważania stosują się do atomów, które mają  $2J+1$ -krotnie zdegenerowany stan podstawowy, przy czym degenerację tę znosi pole magnetyczne, a wpływ wszystkich wyższych stanów energii jest zaniedbany. Warunki te są spełnione przez znaczną liczbę jonów ziem rzadkich, co przedstawia tabela 1. Z tabeli tej widać, że rozbieżność między doświadczalnie otrzymywanymi liczbami magnetonowymi a wartościami obliczonymi jest wyraźnie widoczna w przypadku jonów  $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Sm}^{3+}$ . Dla jonów tych należy brać pod uwagę wpływ wyższych stanów multipletów  $L-S$ , ponieważ odległości między kolejnymi stanami multipletu rozszczepionymi w wyniku oddziaływania



spin-orbita nie są duże w temperaturze pokojowej w porównaniu z energią  $kT$ . W przypadku wolframianów  $\text{CoRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  efektywna liczba magnetonów Bohra jest sumą wektorową jonów  $\text{RE}^{3+}$  i jonów  $\text{Co}^{2+}$ , to jest  $p_{\text{eff}} = \sqrt{p_{\text{Co}}^2 + 4p_{\text{RE}}^2}$ . Stosownie do reguły dodawania momentów pędu,  $J$  w równaniu (8) jest zdefiniowane jako suma efektywnego momentu pędu jonów  $\text{RE}^{3+}$  i efektywnego spinu jonów  $\text{Co}^{2+}$ . To drugie wynika z faktu, że sprzężenie  $JLS$  "pracuje" dobrze w przypadku ekranowanych powłok  $4f$  i jonów  $\text{RE}^{3+}$ , a nie "pracuje" w przypadku nieekranowanych powłok  $3d$  jonów metali przejściowych. Dlatego w przypadku jonów kobaltu tylko efektywny spin  $3/2$  został wzięty pod uwagę.



Rys. 9. Wykres namagnesowania  $M$  funkcji  $H/T$  soli paramagnetycznych zawierających trójwartościowe jony chromu, żelaza i gadolinu o całkowitym spinie wynoszącym odpowiednio  $3/2$ ,  $5/2$  i  $7/2$ . Linia ciągła jest funkcją Brillouina [35].

## 2.6. Anizotropia magnetokrystaliczna.

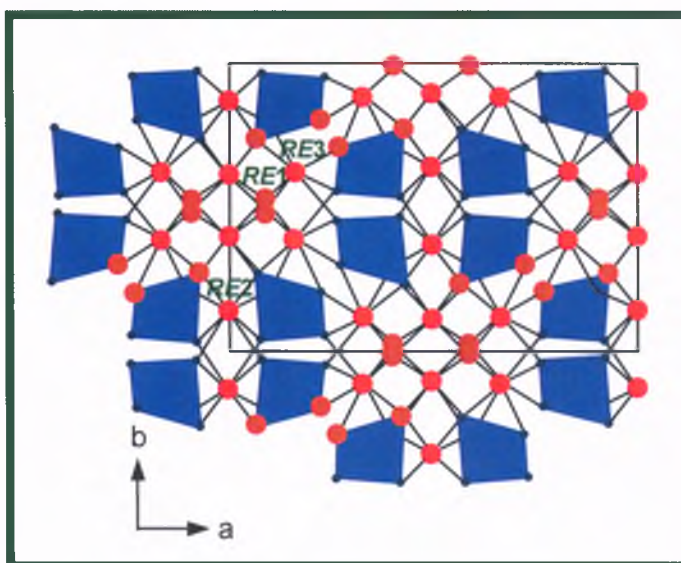
Anizotropia magnetokrystaliczna ma tendencję do ustawiania wektora namagnesowania wzdłuż pewnych osi krystalograficznych. Jest to dodatkowy efekt pojawiający się w próbkach niesferycznych lub o symetrii innej niż sześcienna, poza energią odnamagnesowania. Mechanizm powstawania anizotropii magnetokrystalicznej wynika z asymetrii w nakładaniu się rozkładów elektronowych sąsiednich jonów ze względu na oddziaływanie spin-orbita. Energia anizotropii magnetokrystalicznej jest równoważna pracy minimalnej potrzebnej do ułożenia kierunku wektora namagnesowania wzdłuż pewnego kierunku zwanego kierunkiem łatwym.

W przypadku badanych wolframianów energia anizotropii magnetokrystalicznej jest zdefiniowana jako  $1/8$  powierzchni pętli histerezy, niezależnie od jej kształtu [37].

## 3. Synteza i własności wolframianów.

Wolframiany badane w pracy otrzymano metodą ceramiczną w wyniku reakcji w fazie stałej pomiędzy materiałami wyjściowymi, którymi były  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{RE}_2\text{O}_3$  ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ) oraz  $\text{CoWO}_4$ . Wszystkie tlenki miały czystość nie mniejszą niż 99.9%. Związki  $\text{RE}_2\text{WO}_6$  otrzymano w wyniku zmieszania  $\text{RE}_2\text{O}_3$  i  $\text{WO}_3$  w stosunku molowym 1:1. Mieszaninę  $\text{RE}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$  poddawano wygrzewaniu przez 12 godzin w temperaturach 800 °C, 900 °C, 1000 °C, 1100 °C [38]. Polikrystaliczne próbki proszkowe  $\text{ZnRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  oraz  $\text{CoRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  otrzymano poprzez zmieszanie stechiometrycznych ilości  $\text{RE}_2\text{WO}_6$  ( $\text{RE}=\text{Nd}$ ,  $\text{Sm}$ ,  $\text{Eu}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Dy}$  i  $\text{Ho}$ ) odpowiednio z  $\text{ZnWO}_4$  i  $\text{CoWO}_4$  [38,39]. Mieszaniny te ucierano w moździerzu agatowym i wygrzewano w powietrzu w 12-godzinnych cyklach ogrzewania, w temperaturach podanych powyżej. Natomiast próbki  $\text{Co}_2\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{14}$  i  $\text{CoSm}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  otrzymano w wyniku zmieszania  $\text{CoWO}_4$  i  $\text{Sm}_2\text{WO}_6$  odpowiednio

w stosunku molowym 2:1 i 1:2, a następnie spiekania otrzymanych mieszanin w warunkach opisanych w pracy [39]. Analiza fazowa wszystkich związków była wykonana przy pomocy dyfraktometru DRON-3 (promieniowanie  $\text{CoK}\alpha$   $\lambda=0,17021$  nm). Związki te poddano także różnicowej analizie termicznej połączonej z termogravimetrią DTA-TG przy zastosowaniu aparatu TA Instruments SDT 2960 oraz analizie metodą spektroskopii w podczerwieni (IR) przy użyciu spektrometru Specord M-80 (Carls Zeiss Jena). Badania strukturalne ujawniły, że związki  $\text{RE}_2\text{WO}_6$  krystalizują w układzie jednoskośnym natomiast pozostałe w układzie rombowym [38,39].

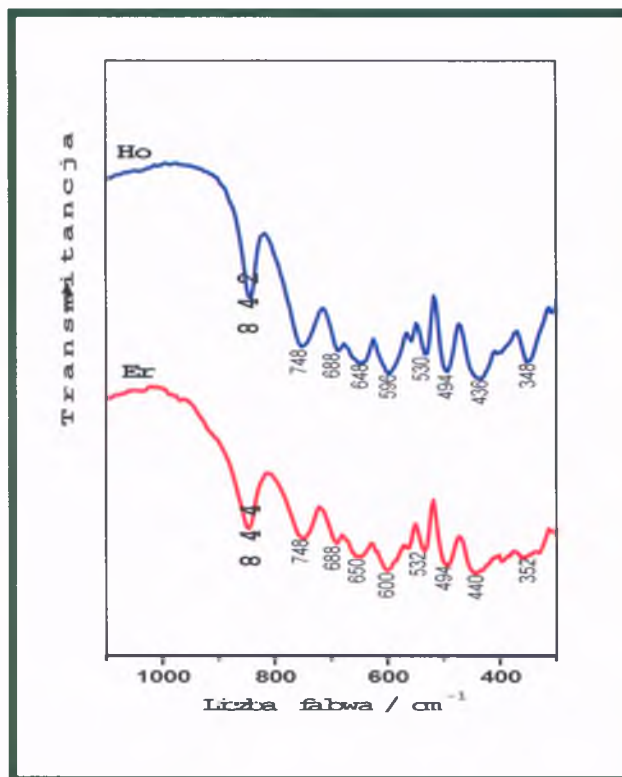


Rys. 10 Zdeformowane, izolowane bipiramidy trygonalne  $\text{WO}_5$  oraz nierównoważne, zdeformowane sześciany  $\text{REO}_8$  w wolframianach  $\text{RE}_2\text{WO}_6$  [40].

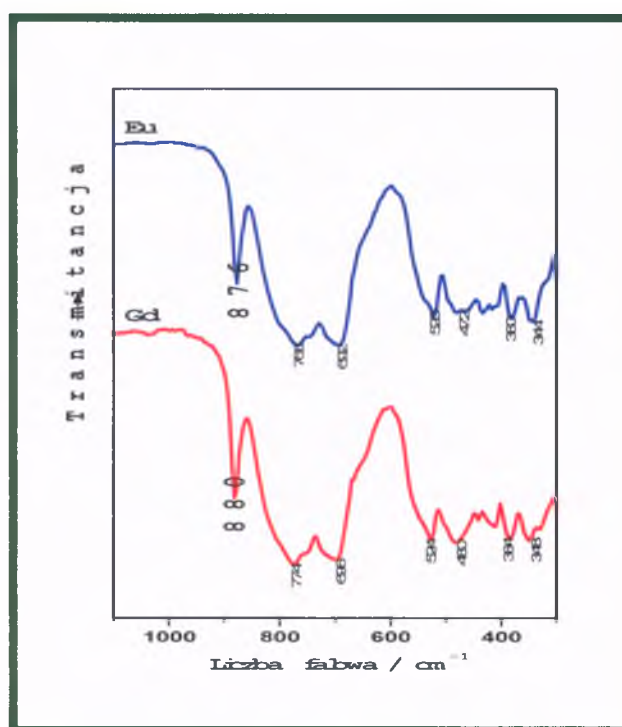
### 3.1. Związki $\text{RE}_2\text{WO}_6$ .

Wolframiany  $\text{RE}_2\text{WO}_6$  wykazują siedem różnych typów struktur, a niektóre spośród nich – polimorfizm. W przypadku gdy  $\text{RE}=\text{Y}$ ,  $\text{Ho}$  –  $\text{Lu}$  w strukturze wyróżnia się izolowane oktaedry  $\text{WO}_6$ , a także słupy trygonalne jednostronnie przykryte  $\text{REO}_7$  oraz dwie niezrównoważone antypryzmy tetragonalne  $\text{REO}_8$ . Te wolframiany krystalizują w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej  $\text{P2}_1/\text{m}$ . Dane krystalograficzne dla  $\text{Ho}_2\text{WO}_6$  i  $\text{Er}_2\text{WO}_6$  są

odpowiednio:  $a=1.104$  nm,  $b=1.602$  nm,  $c=1.011$  nm,  $\beta=91.62^\circ$  oraz  $a=1.0997$  nm,  $b=1.5970$  nm,  $c=1.0086$  nm,  $\beta=91.83^\circ$ . Badania metodą IR ujawniły symetryczne drgania rozciągające wiązań W-O w izolowanych oktaedrach  $\text{WO}_6$  dla  $1/\lambda=844/842$   $\text{cm}^{-1}$  (rys. 11).



Rys. 11. Widma IR wolframianów  $\text{Ho}_2\text{WO}_6$  i  $\text{Er}_2\text{WO}_6$  [40].



Rys. 12. Widma IR wolframianów  $\text{Eu}_2\text{WO}_6$  i  $\text{Gd}_2\text{WO}_6$  [41].

W przypadku gdy  $RE=Pr, Dy$  w strukturze  $RE_2WO_6$  wyróżnia się zdeformowane, izolowane, bipiramidy trygonalne  $WO_5$  oraz trzy niezerównoważone sześciiany  $REO_8$  [41]. Wolframiany te krystalizują również w układzie jednoskośnym, w grupie  $C2/c$ . Dane krystalograficzne dla  $Eu_2WO_6$  i  $Gd_2WO_6$  wynoszą odpowiednio:  $a=1.673$  nm,  $b=1.122$  nm,  $c=0.548$  nm,  $\beta=110.65^\circ$  oraz  $a=1.638(2)$  nm,  $b=1.1159(2)$  nm,  $c=0.542(2)$  nm,  $\beta=107.630(2)^\circ$  (rys. 10) [41]. Badania metodą spektroskopii w podczerwieni ujawniły symetryczne drgania rozciągające wiązań W-O w bipiramidach trygonalnych  $WO_5$  dla  $1/\lambda=880/876$   $cm^{-1}$  (rys. 12) [41].

### 3.2. Związek $Co_2Sm_2W_3O_{14}$ .

Wolframiany  $Co_2RE_2W_3O_{14}$  gdzie ( $RE=Sm, Eu, Gd$ ) krystalizują w układzie rombowym, ich parametry sieciowe i objętość komórki maleją jak maleje promień jonu ziemi rzadkiej (kontrakcja lantanowcowa), natomiast gęstość doświadczalna i rentgenowska rosną. Pomiary DTA-TG ujawniły tylko jeden efekt endotermiczny w przedziale temperatur do  $1500^\circ C$ , który związany jest topnieniem tych związków. Z kolei badania metodą spektroskopii w podczerwieni (IR) pokazały kilka pasm absorpcji w przedziale liczb falowych  $750 - 500$   $cm^{-1}$ . Pojawienie się tych pasm wskazuje na obecność w podsieci anionowej połączonych ze sobą oktaedrów  $WO_6$  tworzących nieskończone łańcuchy  $[(WO_5)^{4-}]_\infty$  [39].

### 3.3. Związki $ZnRE_4W_3O_{16}$ .

Wolframiany  $ZnRE_4W_3O_{16}$  gdzie ( $RE=Y, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho$ ) krystalizują w układzie rombowym. Ich parametry sieciowe i objętość komórki elementarnej maleją wraz ze zmniejszaniem się promienia jonu ziemi rzadkiej, natomiast gęstość doświadczalna bliska teoretycznej gęstości rentgenowskiej rośnie. Pomiary DTA-TG wolframianów  $ZnRE_4W_3O_{16}$  wykazały, że topią się

one w: Nd – 1351 °C, Sm – 1340 °C, Eu – 1321 °C. Inne wolframiany z wyżej wymienionych rozkładają się w fazie stałej: Gd – 1350 °C, Dy – 1327 °C, Ho – 1270 °C i Y – 1268 °C. Badania IR pokazały obecność w strukturach  $\text{ZnRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  trygonalnych bipiramid  $\text{WO}_5$  lub oktaedrów  $\text{WO}_6$  połączonych mostkami tlenowymi w nieskończone łańcuchy  $[(\text{W}_2\text{O}_9)^{6-}]^\infty$  [42].

### 3.4. Związki $\text{CoRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ .

Fazy  $\text{CoRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  (RE=Sm, Eu, Gd) tworzą rodzinę związków izostrukтурalnych ze związkami  $\text{ZnRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  (RE=Y, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho). W związku z tym własności strukturalne, termiczne i spektroskopowe wolframianów  $\text{CoRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  są podobne do własności wolframianów izostrukтурalnych  $\text{ZnRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ .

### 3.5. Badania rentgenowskie i spektroskopowe.

We wszystkich badanych wolframianach wykonano rutynową rentgenowską analizę fazową w przedziale kątowym  $2\theta$  10-60° z krokiem 0,02° i czasem zliczania 1 sekunda w punkcie. Do wskaźnikowania dyfraktogramów proszkowych wykorzystano dyfraktometr X-Pert PRO Philips. Badania wykonano z krokiem 0,02° i czasem zliczania 10 s w punkcie. Badania DTA-TG wykonano w przedziale temperatur 20 – 1500 °C, w atmosferze azotu umieszczając próbki w tyglach korundowych. Pomiary DTA-TG były wykonane z szybkością ogrzewania 10 K/min. Widma w podczerwieni (IR) wykonano stosując technikę prasowania pastylek analizowanych związków z KBr [38,39].

## 4. Eksperyment.

Część doświadczalna rozprawy obejmuje pomiary: 1) oporu elektrycznego i termosyły wykonane w wolframianach  $\text{RE}_2\text{WO}_6$  w Zakładzie Fizyki

Kryształów Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach, 2) podatności stałopolowej (waga Cahna) oraz podatności zmiennopolowej (magnetometr LakeShore) wykonane dla wolframianów  $\text{RE}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{Co}_2\text{SmW}_3\text{O}_{14}$ ,  $\text{ZnRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  i  $\text{CoRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  w Instytucie Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie, 3) namagnesowania wykonane w zewnętrznym stałym polu magnetycznym do 14 T dla wolframianach  $\text{RE}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{Co}_2\text{SmW}_3\text{O}_{14}$ ,  $\text{ZnRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  i  $\text{CoRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  w Międzynarodowym Laboratorium Silnych Pól Magnetycznych i Niskich Temperatur we Wrocławiu oraz 4) widm rezonansu paramagnetycznego (EPR) wykonane dla wolframianów  $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  i  $\text{CoGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  w Instytucie Fizyki Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie.

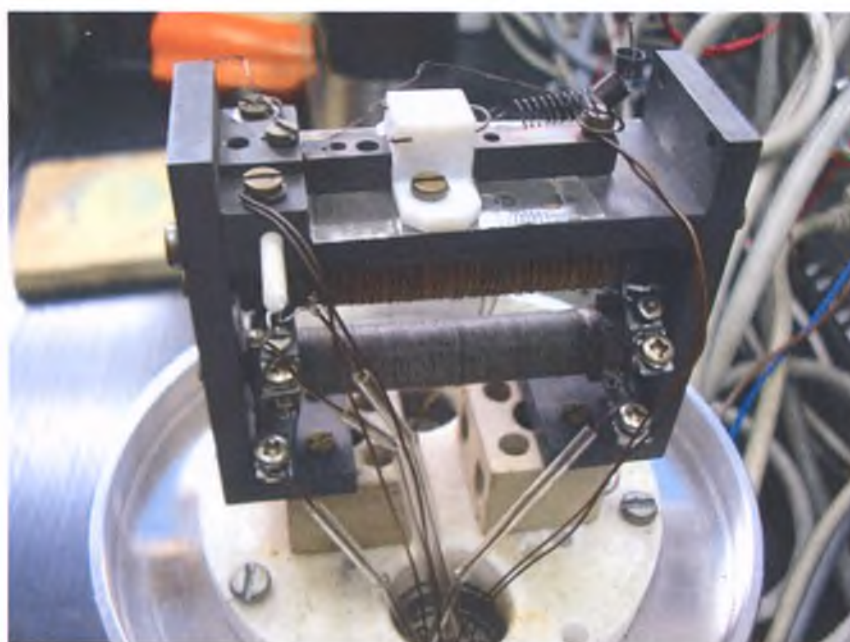
#### 4.1. Pomiar oporu elektrycznego i termosiły.

Układ pomiarowy do badania przewodnictwa elektrycznego i termosiły, na którym zostały wykonane pomiary znajduje się w Zakładzie Fizyki Kryształów Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. Stanowisko pomiarowe składa się z: urządzenia sterującego, bloków funkcjonalnych (multimetry HP 34401A, multipleksery IPACO, programowalny regulator temperatury) wyposażonych w interfejsy cyfrowe do pomiarów różnych wielkości fizycznych oraz układu próżniowego, zbiornika helowego i azotowego. Przyrządem sterującym i kontrolującym przebieg programu pomiarowego oraz zbierającym i zapisującym dane doświadczalne jest komputer z procesorem Pentium II. Transmisja danych pomiarowych z poszczególnych bloków funkcjonalnych (multimetry HP 34401A) do komputera zbierającego dane odbywa się za pomocą łącza szeregowego GPIB (IEEE-488) firmy HEWLETT PACKARD. Interfejs GPIB (General Purpose Interface Bus) jest łączem krótkiego zasięgu, ma dużą przepustowość, łatwość łączenia poszczególnych elementów ze sobą do 14 i jest szeroko wykorzystywany w automatycznych systemach pomiarowych [43]. Program sterujący pomiarem, zbierający i zapisujący informacje oraz

prezentujący je w formie graficznej i cyfrowej został napisany w języku programowania LabVIEW 6.1 firmy National Instruments. Układ do pomiaru przewodnictwa elektrycznego i termosiły został przedstawiony na rys. 13-17.



Rys. 13. Układ do pomiaru przewodnictwa elektrycznego i termosiły [44].



Rys. 14. Stanowisko pomiarowe wysokotemperaturowe [44].





Rys. 15. Stanowisko pomiarowe wysokotemperaturowe z pokrywą [44].



Rys. 16. Stanowisko pomiarowe niskotemperaturowe [44].



Rys. 17. Układ próżniowy, dewary helowy i azotowy [44].

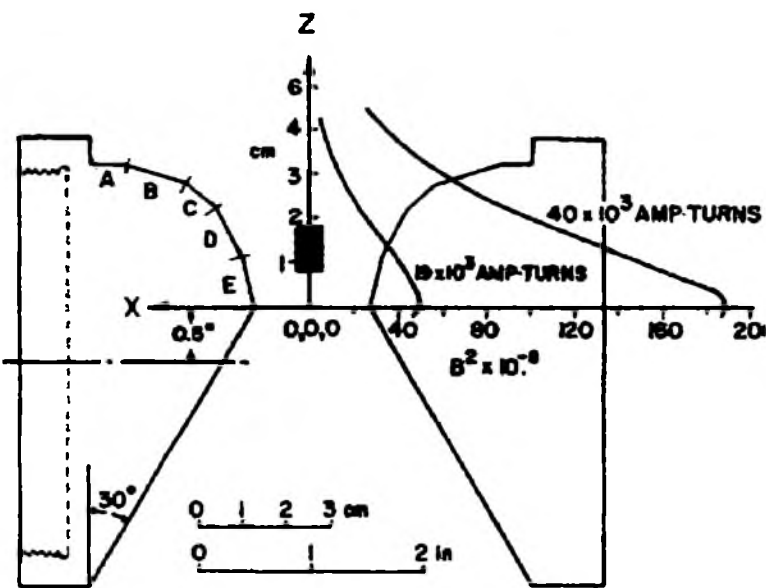
#### 4.2. Pomiar podatności stałopolowej (dc).

Pomiar podatności stałopolowej na wadze Cahna jest wykonywany w oparciu o metodę Faradaya, która wymaga niezerowej wartości pochodnej pola magnetycznego  $\text{grad}H$  i stałości iloczynu  $H\text{grad}H$  w możliwie szerokim obszarze wzdłuż pionowej osi symetrii pomiędzy nabiegunnikami elektromagnesu (rys. 18) [45-47]. Na umieszczoną w polu magnetycznym próbkę (czarny prostokąt na rys. 18) działa siła, która jest proporcjonalna do masy próbki  $m$ , podatności magnetycznej  $\chi$  i stałości iloczynu  $H\text{grad}H$ , tj.  $F \sim m\chi H\text{grad}H$ . Podczas realnego pomiaru mierzona przez wagę siła  $F$  jest sumą dwóch sił: od "punktowej" próbki i od rozciągniętego miedzianego pojemnika:

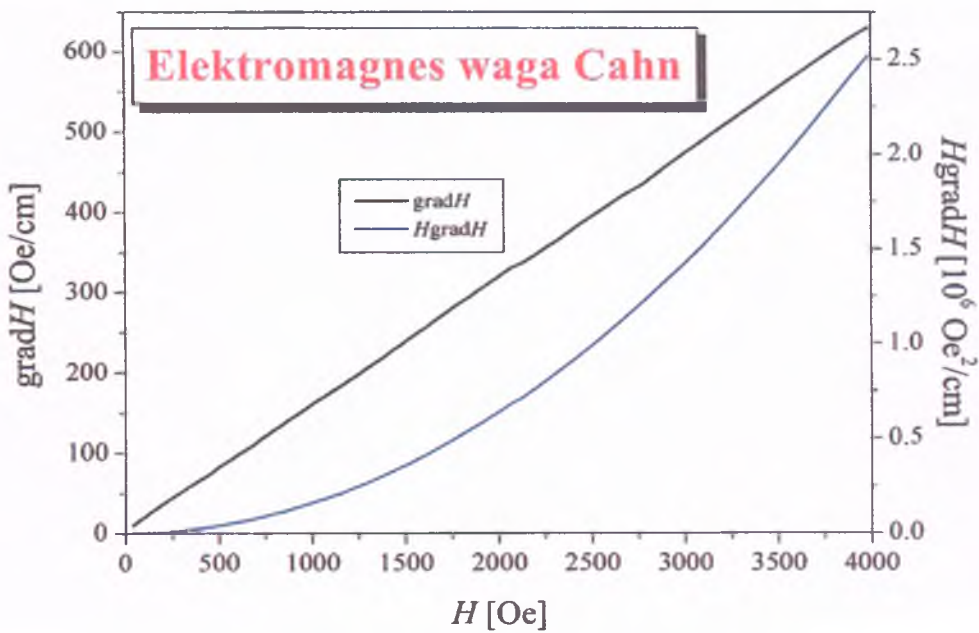
$$F = m\chi H\text{grad}H + m_{\text{Cu}}\chi_{\text{Cu}}(H\text{grad}H)_{\text{Cu}}, \quad (10)$$

gdzie indeks "Cu" odnosi się do wielkości charakteryzujących miedziany pojemnik. Stąd mierzona podatność magnetyczna  $\chi$  wyraża się wzorem:

$$\chi = \frac{F - m_{Cu} \chi_{Cu} (HgradH)_{Cu}}{mHgradH}, \tag{11}$$

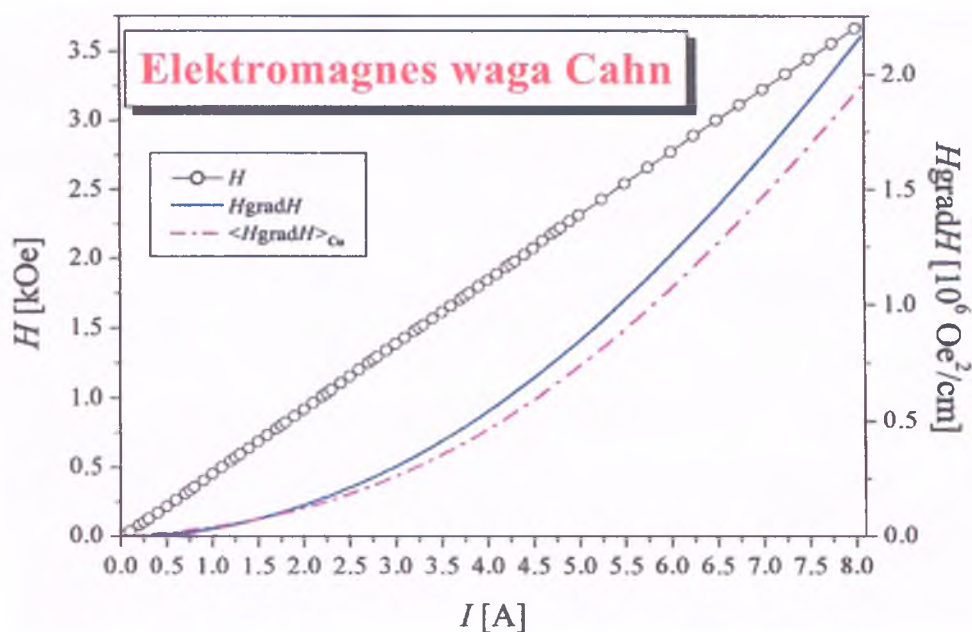


Rys. 18. Profil nabiegunników i orientacja położenia próbki w płaszczyźnie xz wyrażona w centymetrach i calach [46].

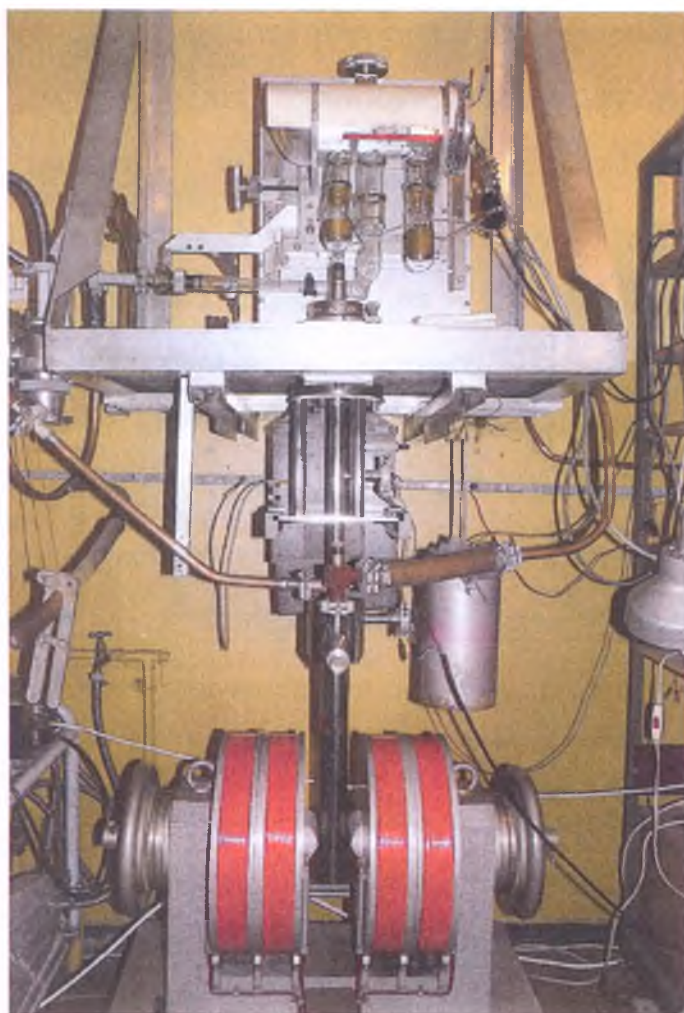


Rys. 19. Wartości gradH i iloczynu HgradH w funkcji pola magnetycznego H w miejscu położenia próbki (dzięki uprzejmości A.W. Pacyny).





Rys. 20. Wartości iloczynu  $H \text{grad} H$  i  $(H \text{grad} H)_{\text{Cu}}$  w funkcji natężenia prądu  $I$  płynącego w uzwojeniach elektromagnesu dla miedzianego pojemnika (dzięki uprzejmości A.W. Pacyny).



Rys. 21. Widok ogólny wagi Cahana i elektromagnesu (dzięki uprzejmości A.W. Pacyny).

Wartości iloczynu  $H_{\text{grad}}H$  w miejscu próbki (rys. 19) i  $(H_{\text{grad}}H)_{\text{Cu}}$  uśrednionego po objętości miedzianego pojemnika (rys. 20) zostały wyznaczone przez kalibrację wagi dla litego kawałka spektralnie czystej miedzi o zewnętrznych wymiarach pojemnika i dwóch paramagnetyków: spektralnie czystego  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  i  $\text{HgCo}(\text{CNS})_4$ . Rysunek 21 przedstawia ogólny widok wagi magnetycznej typu Cahn wraz z elektromagnesem w pracowni badań magnetycznych Instytutu Fizyki Jądrowej w Krakowie.

#### 4.3. Pomiar podatności zmiennopolowej (ac).

Zasada pomiaru podatności magnetycznej zmiennie polowej (ac) lub inaczej dynamicznej przedstawiona jest na rys. 22, a schemat blokowy magnetometru LakeShore 7225 do jej pomiaru na rys. 23. W długiej cewce pierwotnej zasilanej ze źródła prądowego zmiennym w czasie prądem:  $I(t) = I_0 + I_{\text{ac}} \cos(\omega t)$ , wytwarzane jest jednorodne, zmienne w czasie pole magnetyczne:  $H(t) = H_0 + H_{\text{ac}} \cos(\omega t)$ , gdzie  $I_0$ ,  $H_0$  są stałymi (niezależnymi od czasu) składowymi, a  $I_{\text{ac}}$  i  $H_{\text{ac}}$  – amplitudami prądu i pola magnetycznego. Wewnątrz pierwotnej cewki znajduje się symetryczny układ detekcyjny przeciwsośnie połączonych cewek wtórnych. Dla pustego układu siły elektromotoryczne indukowane w poszczególnych cewkach kompensują się.

Gdy wewnątrz jednej z cewek wtórnych umieszczona zostanie próbka, to symetria układu detekcyjnego zostanie zaburzona, a próbka będzie (dla elipsoidalnego jej kształtu) jednorodnie magnesowana z częstością  $\omega$ :

$$\sigma(t) = \sigma_{\text{dc}} + \sigma_{\text{ac}} \cos(\omega t - \varphi), \quad (12)$$

gdzie:  $\sigma$  – namagnesowanie właściwe,  $\sigma_0$  – namagnesowanie statyczne (dc),  $\sigma_{\text{ac}}$  – namagnesowanie dynamiczne (ac),  $\varphi$  – faza namagnesowania próbki.

Definiując statyczną  $\chi_{dc}$  i dynamiczną  $\chi_{ac}$  podatność magnetyczną odpowiednio przez  $\sigma_{dc}=\chi_{dc}/H_{dc}$  i  $\sigma_{ac}=|\chi_{ac}|/H_{ac}$ , możemy równanie (12) zapisać następująco:

$$\sigma(t) = \chi_{dc} H_{dc} + |\chi_{ac}| H_{ac} [\cos\varphi \cos\omega t + \sin\varphi \cos(\omega t - \pi/2)]. \quad (13)$$

Kładąc  $\chi' = |\chi_{ac}| \cos\varphi$  i  $\chi'' = |\chi_{ac}| \sin\varphi$  równanie (13) przyjmie postać:

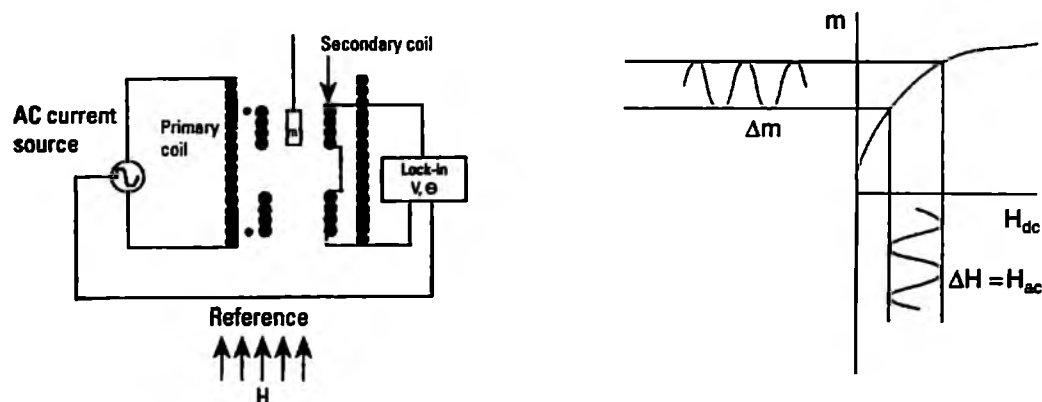
$$\sigma(t) = \chi_{dc} H_{dc} + [\chi' \cos\omega t + \chi'' \cos(\omega t - \pi/2)] H_{ac}, \quad (14)$$

gdzie  $\chi'$  i  $\chi''$  są odpowiednio rzeczywistą (*in phase*) i urojoną (*out of phase*) składową dynamiczną (ac) podatności magnetycznej oraz  $\tan\varphi = \chi''/\chi'$ .

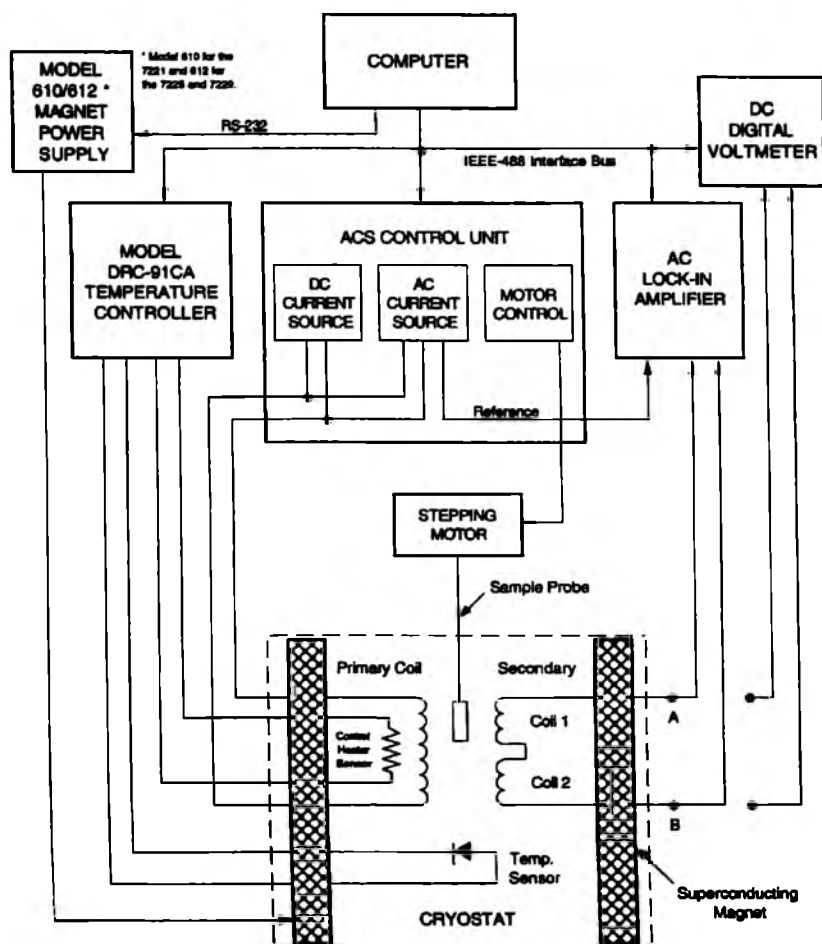
Zmieniające się w czasie namagnesowanie próbki indukuje w cewkach wtórnych siłę elektromotoryczną  $E$ :

$$E(t) \approx m\omega H_{ac} [\chi' \cos(\omega t - \pi/2) + \chi'' \cos(\omega t)], \quad (15)$$

gdzie  $m$  jest masą próbki.



Rys. 22. Po lewej układ cewek: pierwotnej (primary coil) zasilanej prądem zmiennym (ac current source) i wtórnych detekcyjnych (secondary coil) przeciwsobnie połączonych oraz pole odniesienia  $H$ . W górnej cewce wtórnej umieszczona jest próbka. Po prawej odpowiedź  $\Delta m$  na oscylację pola magnetycznego  $\Delta H = H_{ac}$ . Stąd mierzona podatność magnetyczna  $\chi_{ac} = \Delta m / \Delta H = \alpha U / V f H_{ac}$ , gdzie  $\alpha$  – stała kalibracyjna,  $U$  – napięcie,  $V$  – objętość próbki i  $f$  – częstotliwość (dzięki uprzejmości A.W. Pacyny).



Rys. 23. Schemat blokowy magnetometru LakeShore 7225 (dzięki uprzejmości A.W. Pacyny).

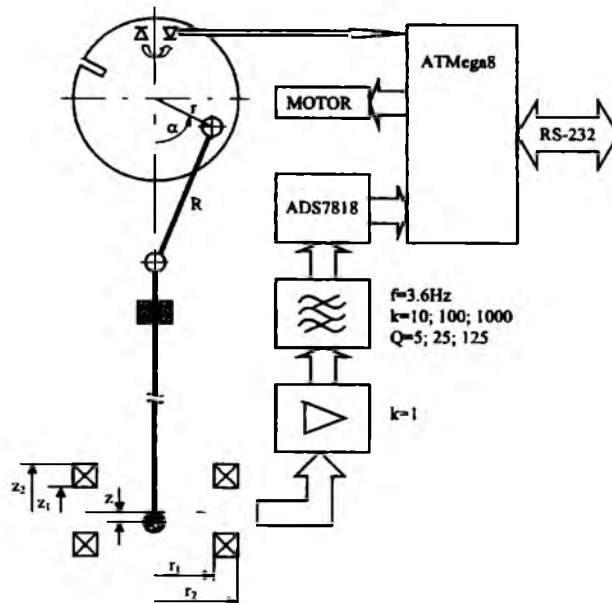
Metodą detekcji fazoczułej, pomiar indukowanego w układzie detekcyjnym (zmiennego w czasie) sygnału pozwala wyznaczyć wartości  $\chi'$  i  $\chi''$ . Podatność urojona  $\chi''$  „odpowiada” za dynamikę momentów mierzonej próbki. W paramagnetyku, dla nieoddziaływujących momentów magnetycznych,  $\chi'' = 0$ , a więc  $\varphi = 0$ . Oznacza to, że namagnesowanie próbki „nadaża” za polem magnesującym, czyli jest w fazie ze zmiennym polem  $H_{ac}$ . W przeciwnym przypadku, gdy między momentami istnieje sprzężenie, to momenty magnetyczne z oporem reagują na zmienne pole magnetyczne  $H_{ac}$ . Sprawia to, że namagnesowanie próbki nie nadaża za polem magnesującym, a więc  $\varphi \neq 0$ , powodując, że  $\chi'' \neq 0$ . Konsekwencją tego jest strata energii na zmianę namagnesowania próbki.

#### 4.4. Pomiar namagnesowania w magnetometrze wibracyjnym.

Schemat blokowy magnetometru wibracyjnego z silnikiem krokowym przedstawiony jest na rys. 24, wykres ilustrujący jego czułość na rys. 25, a głowica na rys. 26. Całkowity strumień indukcji magnetycznej  $\Phi$  wytworzony przez moment magnetyczny próbki  $m$  w cewkach detekcyjnych wyraża się wzorem [48]:

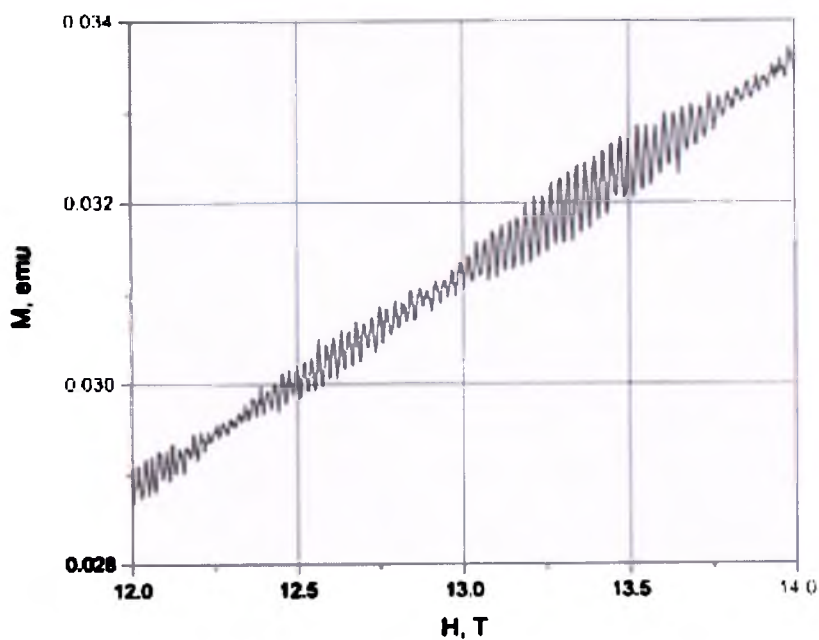
$$\Phi = \frac{\mu_0 N m}{2s} V, \quad (16)$$

gdzie:  $\mu_0$  – przenikalność magnetyczna próżni,  $N$  – liczba zwoi w cewce,  $s$  – pole przekroju poprzecznego cewki,  $V$  – nieliniowa funkcja położenia próbki. Sygnał z cewek określony jako  $U(t) = -d\Phi/dt$  wchodzi do wtórnika napięciowego o wzmacnieniu  $k=1$ , następnie do wzmacniacza głównego zawierającego trzy identyczne selektywne człony o parametrach  $f=3.6$  Hz,  $k=10$  i  $Q=5$ . Łącząc człony na różne sposoby możemy uzyskać całkowite wzmacnienie  $k$  zmieniające się od 10 do 1000 oraz współczynnik dobroci  $Q$  zmieniający się od 5 do 125.

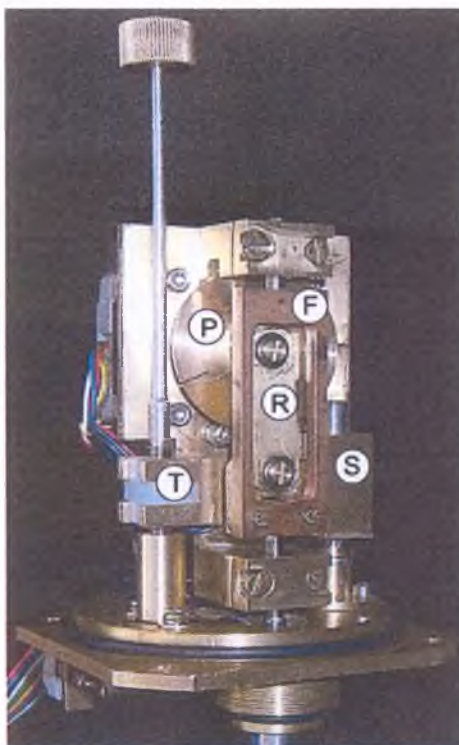


Rys. 24. Schemat blokowy magnetometru wibracyjnego z silnikiem krokowym [48].





Rys. 25. Izoterma namagnesowania monokryształu niobu ilustrująca czułość magnetometru [48].



Rys. 26. Głowica magnetometru wibracyjnego [48].

Przy pomocy 12-bitowego konwertera ADS7818 A/D sygnał analogowy zostaje zamieniony na cyfrowy i przesłany do komputera poprzez mikrokontroler ATmega8 i interfejs RS232 z szybkością transmisji 115,2 kbps.

Sygnał jest mierzony i przesyłany po każdym kroku pomiarowym układu, a jego detekcja jest wykonywana przez program komputerowy. Magnetometr ma trzy zakresy pomiarowe 0,4, 4 i 40 emu. Czułość magnetometru jest lepsza niż  $10^{-5}$  emu ( $10^{-8} \text{ Am}^2$ ) w polach magnetycznych do 15 T. Rysunek 25 ilustruje czułość magnetometru na przykładzie oscylacji de Haas-van Alphen w monokryształe niobu w temperaturze 1,5 K. Współczynnik nachylenia zależności  $M(H)$  w części monotonicznej odpowiada podatności paramagnetycznej  $\chi = 2,34 \cdot 10^{-3}$  emu/mole. Obudowa silnika krokowego na rys. 26 i mechanizm korbowy może być przesuwany w górę i w dół wzdłuż połączenia przesuwnego  $S$  z parą śrubową  $T$  służącą do dokładnego ustawienia początkowego położenia próbki. Ślizgacz korby składa się z ramy  $F$  i dwóch uchwytów przesuwnych w liniowym łożysku kulowym. Ramię korby  $R=28$  mm jest połączone z czopem korbowym i przesuwnikiem przy pomocy małego łożyska kulkowego. Wąskokątowe nacięcie widoczne na talerzu korbowym  $P$  jest używane do synchronizacji. Głowica jest zamknięta kołpakiem.

#### 4.5. Badania rezonansu paramagnetycznego.

Spektrometr Brukera typu EleXsys E500 EPR z falą ciągłą pracujący w paśmie 9,5 GHz i polu magnetycznym modulowanym z częstotliwością 100 kHz wyposażony jest w dwunastocalowy magnes z regulowaną odległością między nabiegunnikami oraz 19 kW zasilaczem prądu stałego umożliwiającym uzyskanie pola magnetycznego do wartości 1,1 T. Próbkę proszkową o masie 30 mg były umieszczone w kwarcowych ampułach o średnicy 4 mm. Pierwsza pochodna natężenia widma absorpcyjnego była rejestrowana jako funkcja pola magnetycznego w przedziale od 10 do 1200 mT. Temperaturowa zależność widm EPR była rejestrowana przy pomocy przepływowego kriostatu helowego firmy Oxford Instruments ESP w przedziale temperatur 4,5 – 238 K. Dla wolframianu  $\text{CoGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  wykonano symulację linii Lorenzowskiej przy

pomocy programu komputerowego EPR-NMR w celu identyfikacji jonu  $\text{Co}^{2+}$  ze spinem  $S=3/2$  [49].



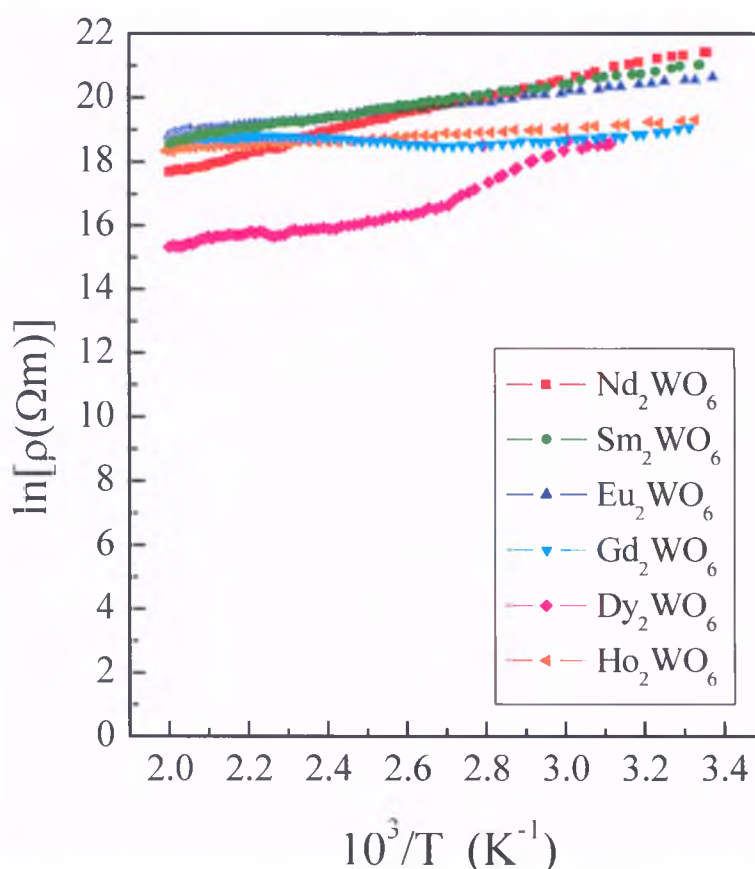
Rys. 27. Spektrometr Bruker EleXsys E500 EPR z falą ciągłą do badań elektronowego rezonansu paramagnetycznego.

## 5. Wyniki pomiarów

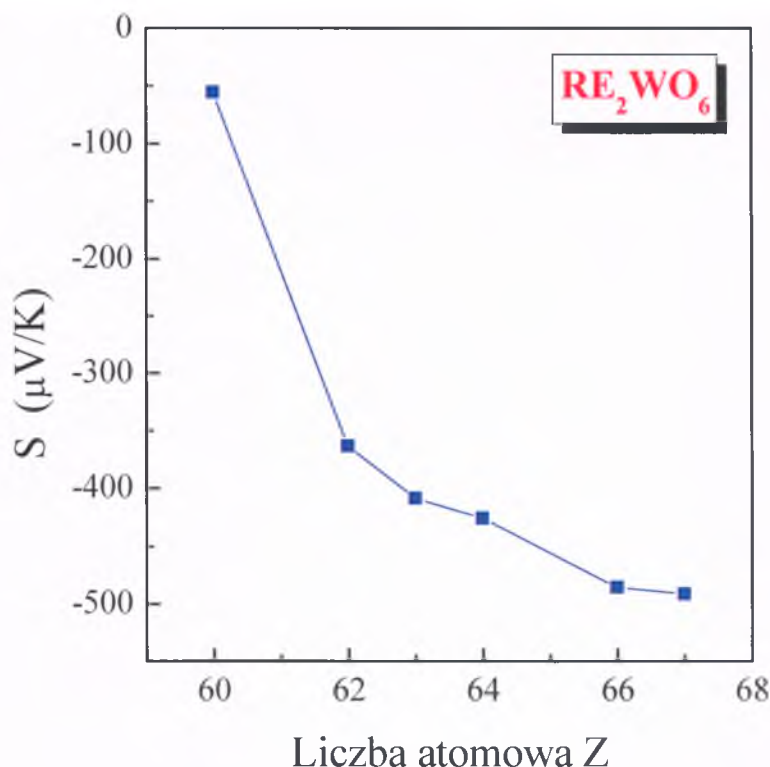
Badania własności fizycznych wolframianów  $\text{RE}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{Co}_2\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{14}$ ,  $\text{ZnRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  i  $\text{CoRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  koncentrują się głównie na pomiarach podatności magnetycznej i namagnesowania w funkcji pola magnetycznego i temperatury. Z uwagi na własności nieprzewodzące pomiary właściwe oporności elektrycznej i termosily ograniczono do związków  $\text{RE}_2\text{WO}_6$ . Natomiast rejestrację widm absorpcyjnych EPR wykonano dla dwóch wolframianów  $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  i  $\text{CoGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  zawierających jony  $3d$  odpowiednio niemagnetyczny  $\text{Zn}^{2+}$  i magnetyczny  $\text{Co}^{2+}$ .

### 5.1. Oporność elektryczna i termosila związków $\text{RE}_2\text{WO}_6$ (RE=Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho).

Zależność oporności elektrycznej właściwej  $\rho$  w funkcji odwrotności temperatury przedstawiona na rys. 28 ujawniła własności nieprzewodzące wszystkich badanych wolframianów  $\text{RE}_2\text{WO}_6$ , tj. gigantyczną wartość oporności elektrycznej  $\rho > 10^8 \Omega\text{m}$  i słabą jej zależność od temperatury świadczącą o braku procesów aktywacyjnych nośników prądu [50]. Pomiarów termosily wykonane w temperaturze 312 K pokazały, że wszystkie badane wolframiany  $\text{RE}_2\text{WO}_6$  (gdzie RE=Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho) mają ujemną wartość współczynnika Seebecka [50], malejącą ze wzrostem liczby atomowej pierwiastka ziemi rzadkiej (rys. 29). Sugeruje to, że opór elektryczny resztkowy związany jest z transportem elektronowym typu  $n$  w tlenowych centrach wakansowych typu donorowego.



Rys. 28. Zależność oporności elektrycznej właściwej ( $\ln\rho$ ) w funkcji odwrotności temperatury ( $10^3/T$ ) w wolframianach  $\text{RE}_2\text{WO}_6$  (gdzie RE=Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho) [50].



Rys. 29. Zależność termosily  $S$  w funkcji liczby atomowej  $Z$  pierwiastka RE w temperaturze 312 K w wolframianach  $RE_2WO_6$  (gdzie RE=Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho) [50].

## 5.2. Podatność magnetyczna dc.

Statyczna podatność magnetyczna  $\chi_\sigma$  była mierzona w stałym zewnętrznym polu magnetycznym o wartości 100 Oe dla większości badanych wolframianów. Wartość tego pola była na tyle mała, aby nie wpływało ono znacząco na magnetyczne przejścia fazowe. Jedynie dla  $ZnEu_4W_3O_{16}$  i  $CoEu_4W_3O_{16}$  pomiar podatności był wykonywany w polu o wartości 5000 Oe z uwagi na niemierzalną odpowiedź próbki na pole magnetyczne o wartości 100 Oe. Temperaturowe odwrotności podatności magnetycznej  $1/\chi_\sigma(T)$  były poddawane procedurze eliminowania przyczynków podatności magnetycznej niezależnych od temperatury  $\chi_0$  [51,52], których obecność mogłaby wpływać na niedokładność wyznaczania parametrów magnetycznych: stałej Curie, temperatury Curie-Weissa oraz magnetycznego momentu efektywnego. Na rysunkach fitowana odwrotność podatności  $1/(\chi_\sigma - \chi_0)(T)$  oznaczona jest kolorem

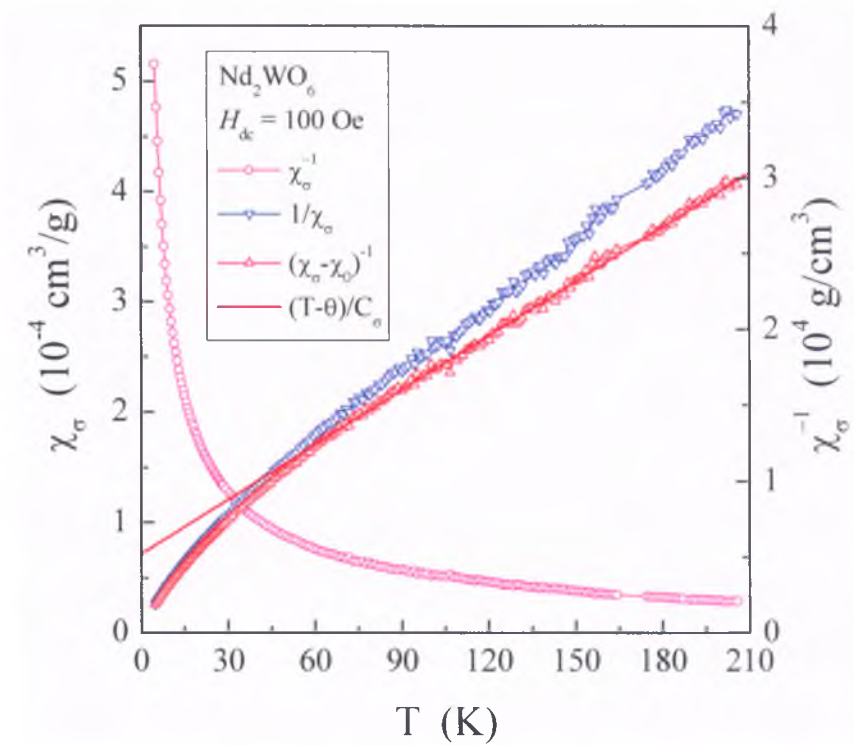
czerwonym, a jej dopasowanie linią ciągłą czerwoną  $(T-\theta)/C_\sigma$ . Dla  $\chi_0 < 0$  odwrotność podatności mierzonej oznaczona jest kolorem niebieskim, a dla  $\chi_0 > 0$  – kolorem zielonym. Dla  $\text{ZnEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  procedury fitowania nie zastosowano ze względu na brak obszaru Curie-Weissa w przedziale temperatur 4,2-300 K.

#### 5.2.1. $\text{RE}_2\text{WO}_6$ (RE=Nd, Gd, Dy i Ho).

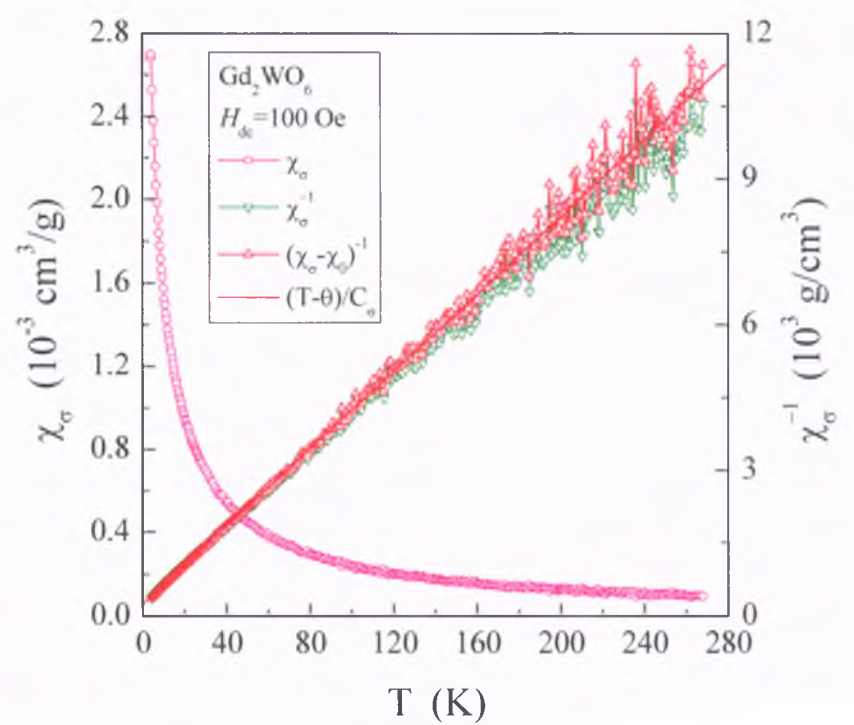
Wyniki pomiarów temperaturowych zależności podatności magnetycznej  $\chi_\sigma(T)$  i obliczeń parametrów magnetycznych przedstawione są na rys. 30-33 i w tabeli 2. Wynika z nich, że badane wolframiany spełniają prawo Curie-Weissa i są paramagnetykami w przedziale temperatur 4,2-280 K. Wartości momentu efektywnego  $\mu_{\text{eff}}$  są bliskie wartościom tego momentu dla czystych jonów ziemi rzadkiej (por. tabela 1). Małe i ujemne wartości temperatury  $\theta$  mogą sugerować pojawienie się słabych oddziaływań antyferromagnetycznych krótkiego zasięgu poniżej 4,2 K. Ujemna wartość  $\chi_0$  dla  $\text{Nd}_2\text{WO}_6$  może sugerować dominację przyczynków diamagnetycznych niezależnych od temperatury, a dla pozostałych wolframianów dominację przyczynków paramagnetycznych niezależnych od temperatury.

Tabela 2. Parametry magnetyczne związków  $\text{RE}_2\text{WO}_6$  (gdzie RE=Nd, Gd, Dy i Ho).  $C_\sigma$  jest stałą Curie,  $\mu_{\text{eff}}$  jest efektywnym momentem magnetycznym,  $\theta$  jest paramagnetyczną temperaturą Curie-Weissa,  $\chi_0$  jest przyczynkiem podatności magnetycznej niezależnym od temperatury [50].

Związek	$C_\sigma$ ( $\text{K}\cdot\text{cm}^3/\text{g}$ )	$\mu_{\text{eff}}$ ( $\mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ )	$\theta$ (K)	$\chi_0$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
$\text{Nd}_2\text{WO}_6$	$8.360\cdot 10^{-3}$	4.359	-43.5	$-4.570\cdot 10^{-6}$
$\text{Gd}_2\text{WO}_6$	$2.505\cdot 10^{-2}$	7.716	-5.7	$6.676\cdot 10^{-6}$
$\text{Dy}_2\text{WO}_6$	$4.391\cdot 10^{-2}$	10.33	-5.2	$1.759\cdot 10^{-5}$
$\text{Ho}_2\text{WO}_6$	$4.073\cdot 10^{-2}$	9.97	-2.7	$2.334\cdot 10^{-5}$

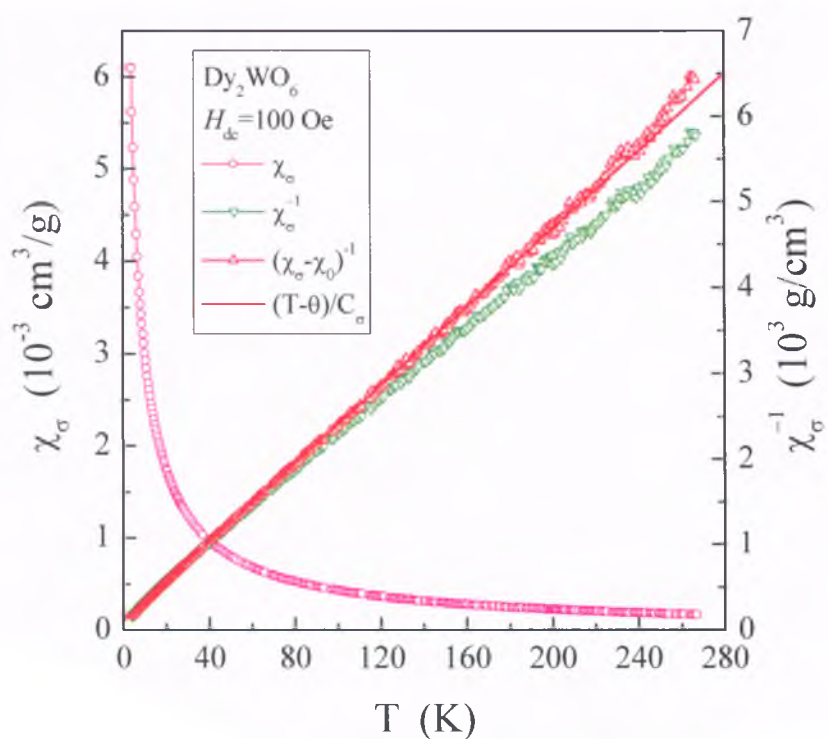


Rys. 30. Podatność statyczna w funkcji temperatury  $\chi_\sigma(T)$ ,  $1/\chi_\sigma(T)$   $1/(\chi_\sigma - \chi_0)(T)$  i  $(T - \theta)/C_\sigma$  dla  $\text{Nd}_2\text{WO}_6$  [50].

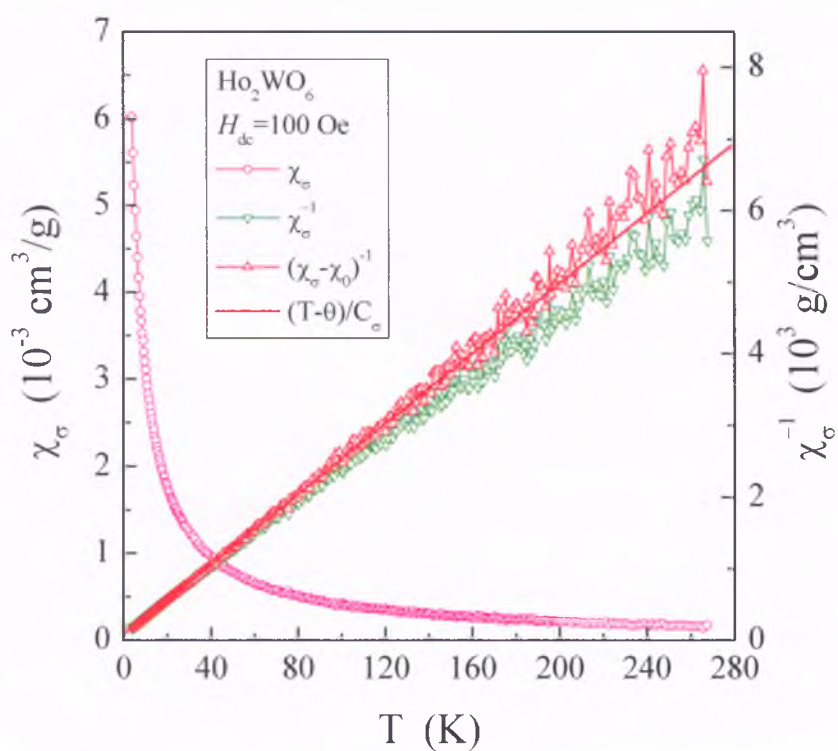


Rys. 31. Podatność statyczna w funkcji temperatury  $\chi_\sigma(T)$ ,  $1/\chi_\sigma(T)$   $1/(\chi_\sigma - \chi_0)(T)$  i  $(T - \theta)/C_\sigma$  dla  $\text{Gd}_2\text{WO}_6$  [50].





Rys. 32. Podatność statyczna w funkcji temperatury  $\chi_\sigma(T)$ ,  $1/\chi_\sigma(T)$ ,  $1/(\chi_\sigma - \chi_0)(T)$  i  $(T - \theta)/C_\sigma$  dla  $\text{Dy}_2\text{WO}_6$  [50].

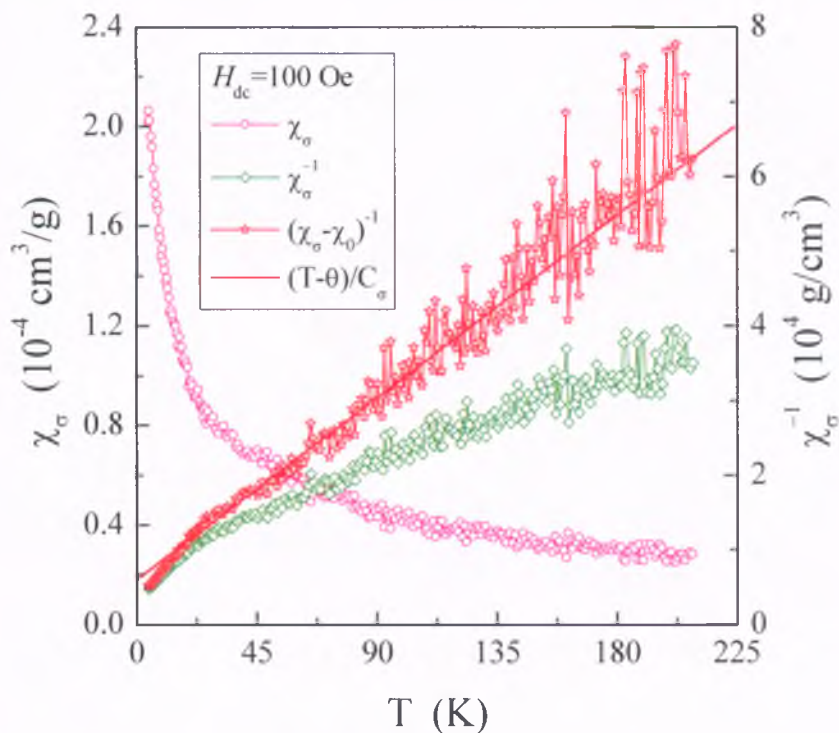


Rys. 33. Podatność statyczna w funkcji temperatury  $\chi_\sigma(T)$ ,  $1/\chi_\sigma(T)$ ,  $1/(\chi_\sigma - \chi_0)(T)$  i  $(T - \theta)/C_\sigma$  dla  $\text{Ho}_2\text{WO}_6$  [50].



5.2.2.  $\text{Co}_2\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{14}$ .

Temperaturowa zależność podatności magnetycznej  $\chi_\sigma(T)$  przedstawiona na rys. 34 pokazuje paramagnetyczne zachowanie wolframianu  $\text{Co}_2\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{14}$  w przedziale temperatur 4,6-220 K. Parametry magnetyczne uzyskane po uwzględnieniu przyczynku podatności magnetycznej niezależnego od temperatury wynoszą:  $C_\sigma=3,693\cdot10^{-3}$  K $\cdot\text{cm}^3/\text{g}$ ,  $\theta=-22$  K i  $\chi_0=1,245\cdot10^{-5}$  cm $^3/\text{g}$ . Mogą one sugerować pojawienie się słabych oddziaływań antyferromagnetycznych krótkiego zasięgu poniżej 4,6 K oraz dominację niezależnych od temperatury przyczynków paramagnetycznych. Słaby paramagnetyzm w  $\text{Co}_2\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{14}$  wydaje się być związany z istnieniem w tym związku jonów kobaltu, a nie jonów samaru ponieważ dla  $\text{Sm}_2\text{WO}_6$  nie uzyskano mierzalnej odpowiedzi na stałe pole magnetyczne o wartości 100 Oe.

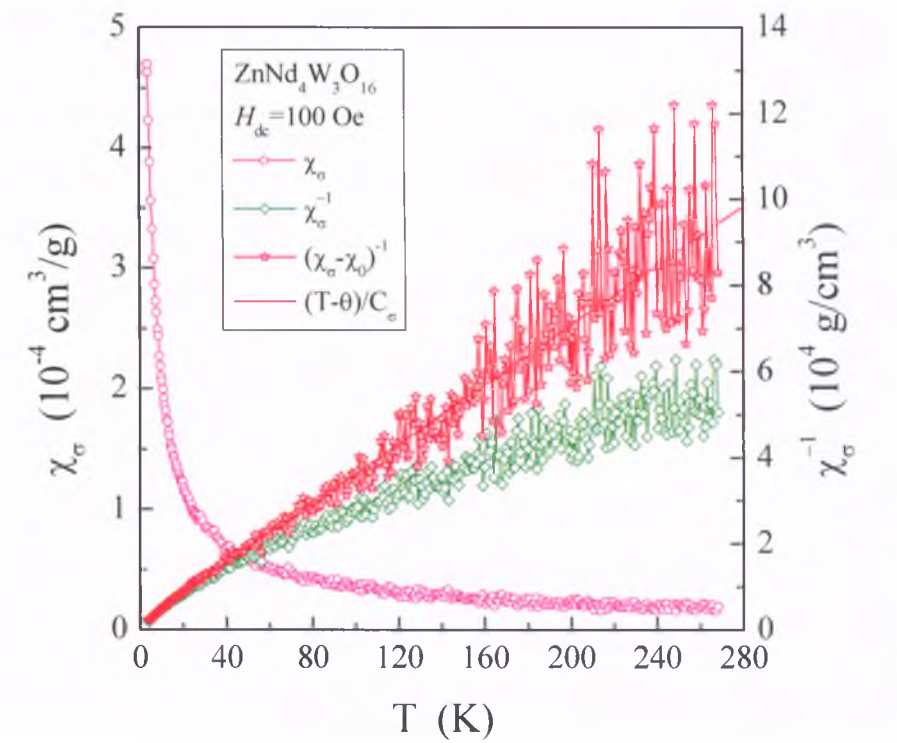


Rys. 34. Podatność statyczna w funkcji temperatury  $\chi_\sigma(T)$ ,  $1/\chi_\sigma(T)$   $1/(\chi_\sigma-\chi_0)(T)$  i  $(T-\theta)/C_\sigma$  dla  $\text{Co}_2\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{14}$  [53].

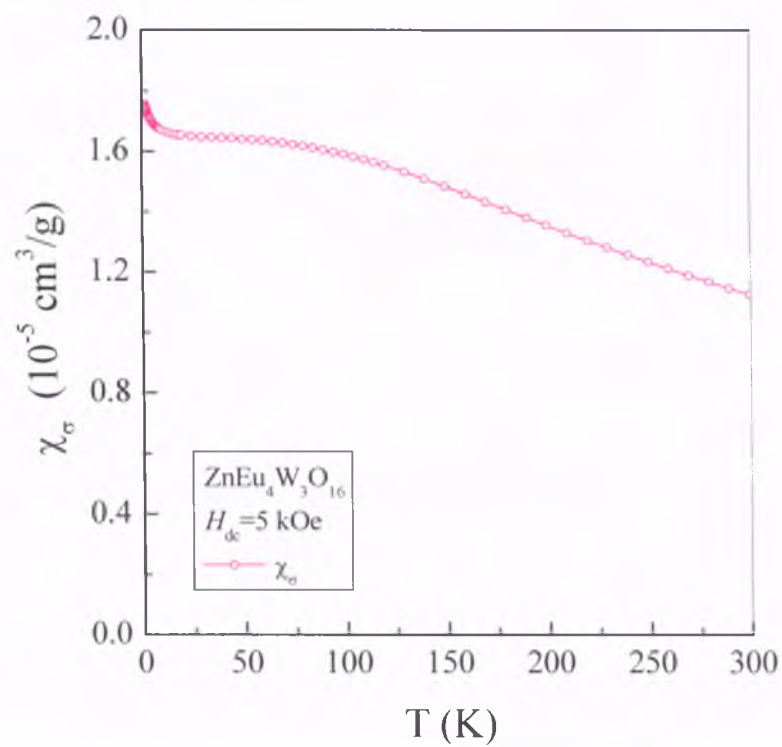
### 5.2.3. $\text{ZnRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ (RE=Nd, Eu, Gd, Dy, Ho).

Wyniki pomiarów temperaturowych zależności podatności magnetycznej  $\chi_\sigma(T)$  i obliczeń parametrów magnetycznych przedstawione są na rys. 35-39 i w tabeli 3. Wynika z nich, że badane wolframiany spełniają prawo Curie-Weissa i są paramagnetykami w przedziale temperatur 4,2-280 K, z wyjątkiem związku  $\text{ZnEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ . Dla tego związku nie uzyskano mierzalnej odpowiedzi na stałe pole magnetyczne o wartości 100 Oe. Odpowiedź taką uzyskano dopiero w polu o wartości 5000 Oe, jednak obszaru Curie-Weissa nie zaobserwowano. Wartości momentu efektywnego  $\mu_{\text{eff}}$  są bliskie wartościom tego momentu dla czystych jonów ziemi rzadkiej liczonych na cząsteczkę (por. tabela 1). Małe i dodatnie dla  $\text{ZnEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  oraz ujemne dla  $\text{ZnRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  (RE=Nd, Dy, Ho) wartości temperatury  $\theta$  mogą sugerować istnienie słabych oddziaływań ferro- lub antyferromagnetycznych krótkiego zasięgu lub ich kompensację poniżej 4,2 K. Ujemna i bardzo mała wartość  $\chi_0$  dla  $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  oraz dodatnie i rosnące wartości  $\chi_0$  ze wzrostem liczby atomowej RE dla  $\text{ZnRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  (RE=Nd, Dy, Ho) mogą sugerować kompensację przyczynków w pierwszym przypadku i dominację przyczynków paramagnetycznych niezależnych od temperatury w drugim.

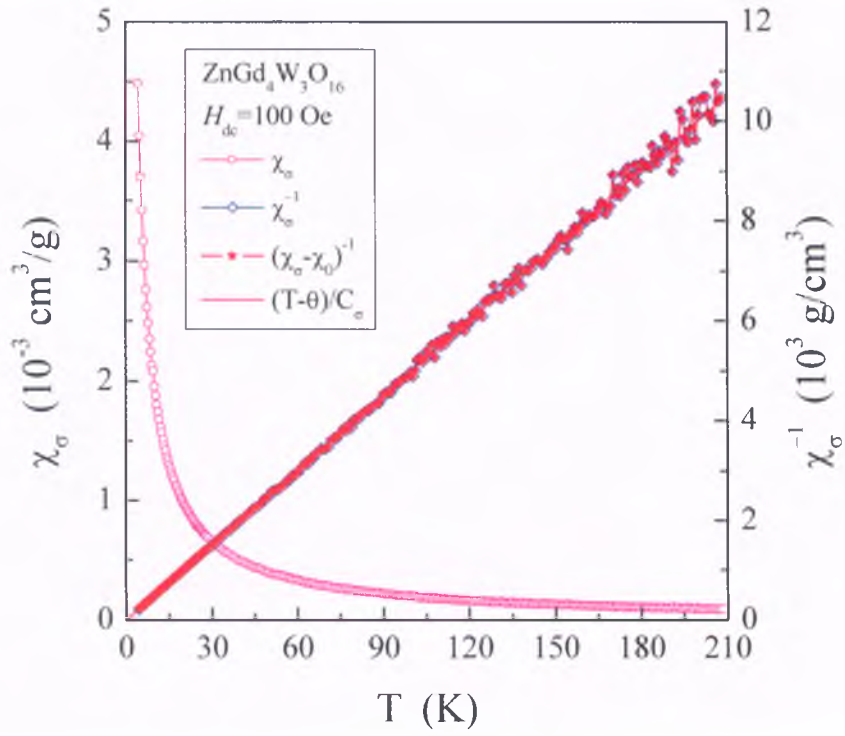
Związek  $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  zasługuje na szczególną uwagę, ponieważ może być wykorzystany jako wzorzec paramagnetyzmu ze względu na małe wartości paramagnetycznej temperatury Curie-Weissa  $\theta=0,1$  K jak również ujemnego i bardzo małego przyczynku podatności magnetycznej niezależnego od temperatury  $\chi_0=-1.978 \cdot 10^{-8}$  cm<sup>3</sup>/g. Dla porównania związek  $\text{HgCo}(\text{CNS})_4$ , uznawany powszechnie jako wzorzec paramagnetyzmu ma następujące wartości odpowiednich parametrów:  $\theta=-1.86$  K i  $\chi_0=0.427 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>3</sup>/g według Browna i współpracowników [55] oraz  $\theta=-0.32$  K i  $\chi_0=0.484 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>3</sup>/g według Nelsona i ter Haar [56].



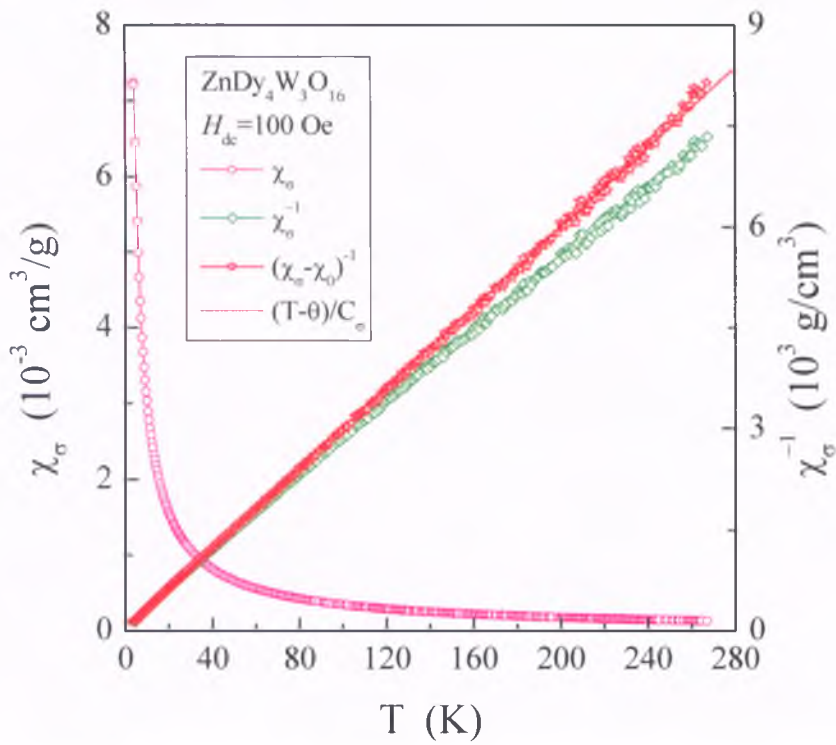
Rys. 35. Podatność statyczna w funkcji temperatury  $\chi_\sigma(T)$ ,  $1/\chi_\sigma(T)$   $1/(\chi_\sigma - \chi_0)(T)$  i  $(T - \theta)/C_\sigma$  dla  $\text{ZnNd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  [54].



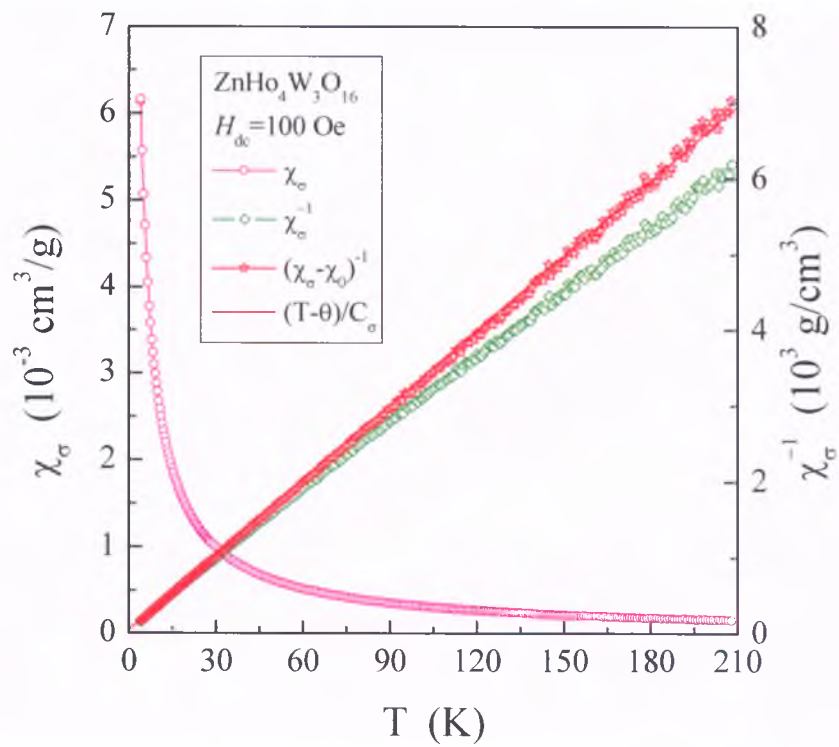
Rys. 36. Podatność statyczna w funkcji temperatury  $\chi_\sigma(T)$  dla  $\text{ZnEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  [54].



Rys. 37. Podatność statyczna w funkcji temperatury  $\chi_\sigma(T)$ ,  $1/\chi_\sigma(T)$   $1/(\chi_\sigma - \chi_0)(T)$  i  $(T - \theta)/C_\sigma$  dla  $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  [54].



Rys. 38. Podatność statyczna w funkcji temperatury  $\chi_\sigma(T)$ ,  $1/\chi_\sigma(T)$   $1/(\chi_\sigma - \chi_0)(T)$  i  $(T - \theta)/C_\sigma$  dla  $\text{ZnDy}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  [54].



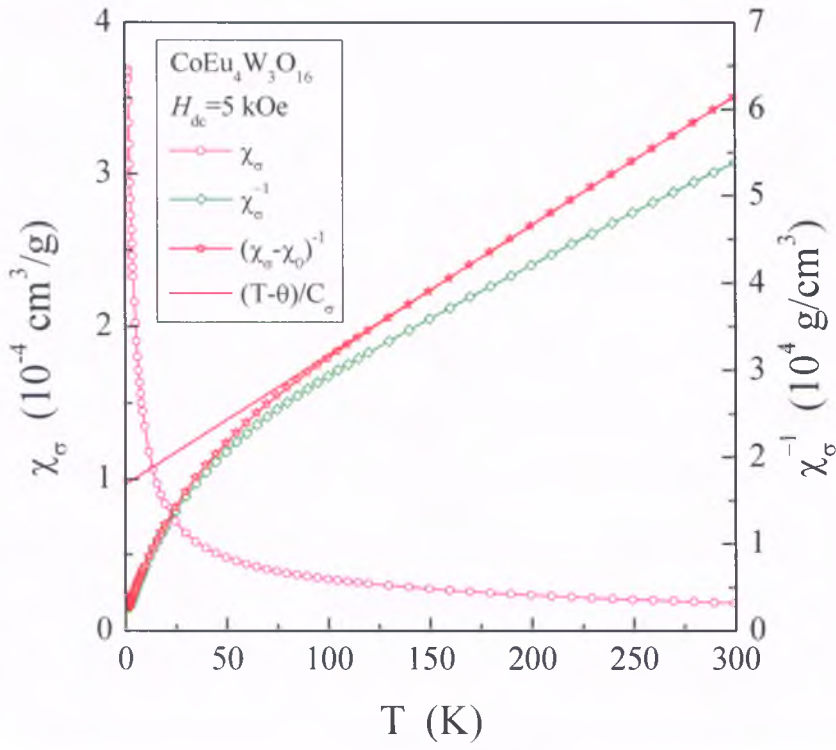
Rys. 39. Podatność statyczna w funkcji temperatury  $\chi_{\sigma}(T)$ ,  $1/\chi_{\sigma}(T)$ ,  $1/(\chi_{\sigma}-\chi_0)(T)$  i  $(T-\theta)/C_{\sigma}$  dla  $\text{ZnHo}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  [54].

Tabela 3. Parametry magnetyczne związków  $\text{ZnRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  (gdzie  $\text{RE}=\text{Nd}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Dy}$  i  $\text{Ho}$ ).  $C_{\sigma}$  jest stałą Curie,  $\mu_{\text{eff}}$  jest efektywnym momentem magnetycznym,  $\theta$  jest paramagnetyczną temperaturą Curie-Weissa,  $\chi_0$  jest przyczynkiem podatności magnetycznej niezależnym od temperatury [54].

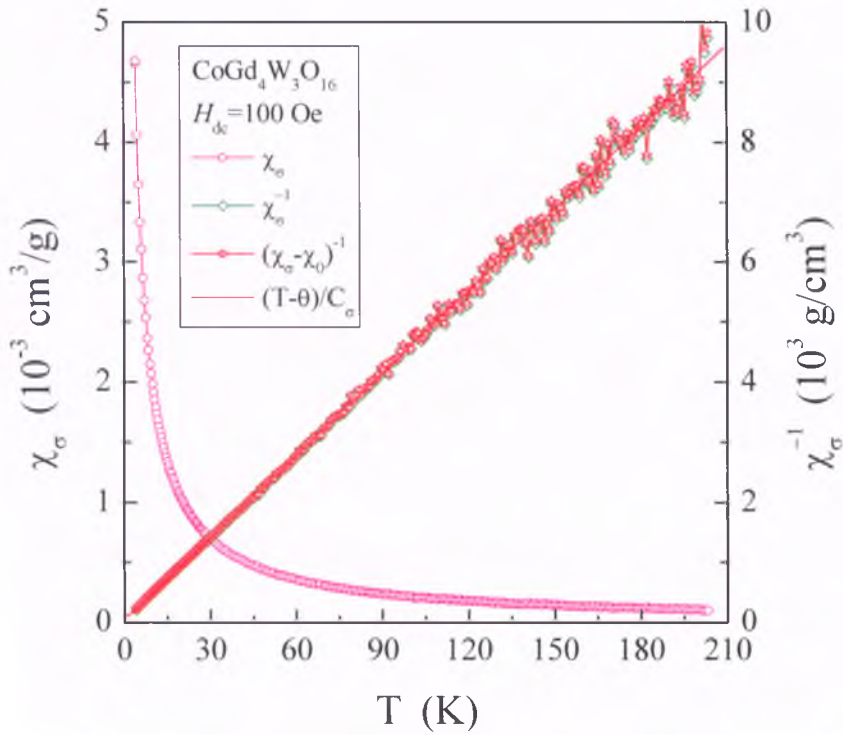
Związek	$C_{\sigma}$ ( $\text{K}\cdot\text{cm}^3/\text{g}$ )	$\mu_{\text{eff}}$ ( $\mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ )	$\theta$ (K)	$\chi_0$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
$\text{ZnNd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$	$2.907\cdot 10^{-3}$	5.81	-5.5	$7.716\cdot 10^{-6}$
$\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$	$2.000\cdot 10^{-2}$	15.51	0.1	$-1.978\cdot 10^{-8}$
$\text{ZnDy}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$	$3.369\cdot 10^{-2}$	20.26	-1.7	$1.346\cdot 10^{-5}$
$\text{ZnHo}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$	$3.04\cdot 10^{-2}$	19.31	-1.4	$1.923\cdot 10^{-5}$

5.2.4.  $\text{CoRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  ( $\text{RE}=\text{Eu}$ ,  $\text{Gd}$ ).

Wyniki pomiarów temperaturowych zależności podatności magnetycznej  $\chi_{\sigma}(T)$  i obliczeń parametrów magnetycznych przedstawione są na rys. 40-41 i w tabeli 4. Obecność jonu  $\text{Co}^{2+}$  w  $\text{CoEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  zwiększa podatność magnetyczną



Rys. 40. Podatność statyczna w funkcji temperatury  $\chi_\sigma(T)$ ,  $1/\chi_\sigma(T)$ ,  $1/(\chi_\sigma - \chi_0)(T)$  i  $(T - \theta)/C_\sigma$  dla  $\text{CoEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  [54].



Rys. 41. Podatność statyczna w funkcji temperatury  $\chi_\sigma(T)$ ,  $1/\chi_\sigma(T)$ ,  $1/(\chi_\sigma - \chi_0)(T)$  i  $(T - \theta)/C_\sigma$  dla  $\text{CoGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  [54].

o rząd wielkości w porównaniu do  $\text{ZnEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  (rys. 36), która dodatkowo spełnia prawo Curie-Weissa. Z kolei wartość efektywnego momentu magnetycznego wynosząca  $8,90 \mu_B/\text{f.u.}$  dla  $\text{CoEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  sugeruje, że jony  $\text{Eu}^{3+}$  nie są w swoich stanach podstawowych i dają pewien mały przyczynek do momentu magnetycznego. Z kolei moment efektywny dla  $\text{CoGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  odpowiada wartościom tablicowym, jeśli przyjmie się tylko przyczynek spinowy pochodzący od jonów  $\text{Co}^{2+}$ . Ujemne wartości  $\theta$  i dodatnie  $\chi_0$  mogą sugerować pojawienie się słabych oddziaływań antyferromagnetycznych krótkiego zasięgu poniżej 1,8 K oraz dominację niezależnych od temperatury przyczynków paramagnetycznych.

Tabela 4. Parametry magnetyczne związków  $\text{CoRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  (gdzie  $\text{RE}=\text{Eu}$  i  $\text{Gd}$ ).  $C_\sigma$  jest stałą Curie,  $\mu_{\text{eff}}$  jest efektywnym momentem magnetycznym,  $\theta$  jest paramagnetyczną temperaturą Curie-Weissa,  $\chi_0$  jest przyczynkiem podatności magnetycznej niezależnym od temperatury [54].

Związek	$C_\sigma$ ( $\text{K}\cdot\text{cm}^3/\text{g}$ )	$\mu_{\text{eff}}$ ( $\mu_B/\text{f.u.}$ )	$\theta$ (K)	$\chi_0$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
$\text{CoEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$	$6.715\cdot 10^{-3}$	8.90	-113	$2.288\cdot 10^{-6}$
$\text{CoGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$	$2.194\cdot 10^{-2}$	16.21	-0.9	$9.523\cdot 10^{-7}$

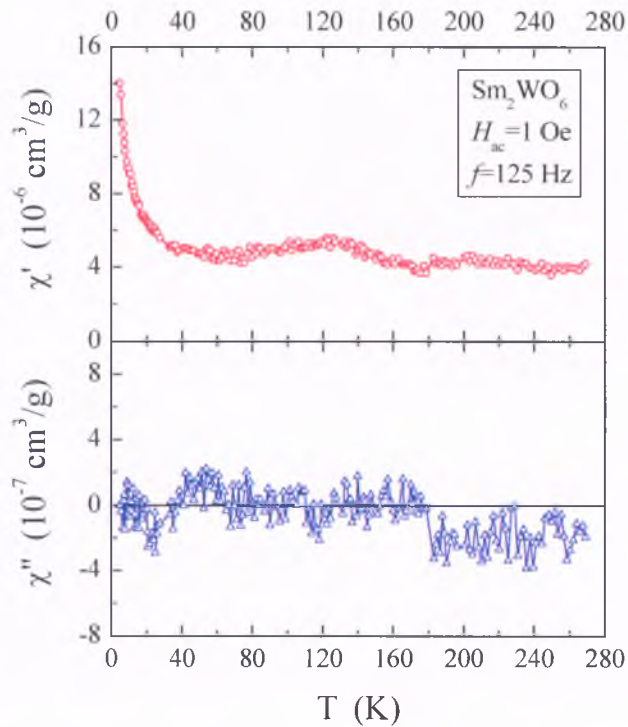
5.3. Podatność magnetyczna ac.

Dynamiczna podatność magnetyczna  $\chi_{\text{ac}}$  była mierzona w zmiennym polu magnetycznym o amplitudzie 1 Oe i częstotliwości 120 oraz 125 Hz. Czulość metody ac jest większa niż dc, dlatego pomiary składowej rzeczywistej  $\chi'$  i urojonej  $\chi''$  podatności ac wykonywano głównie w słabych magnetycznie związkach zawierających jony  $\text{S}^{3+}$  i  $\text{Eu}^{3+}$ . Dla porównania wykonano również pomiary  $\chi_{\text{ac}}$  w związkach silniejszych magnetycznie zawierających jony  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  i  $\text{Ho}^{3+}$  oraz  $\text{Co}^{2+}$ .



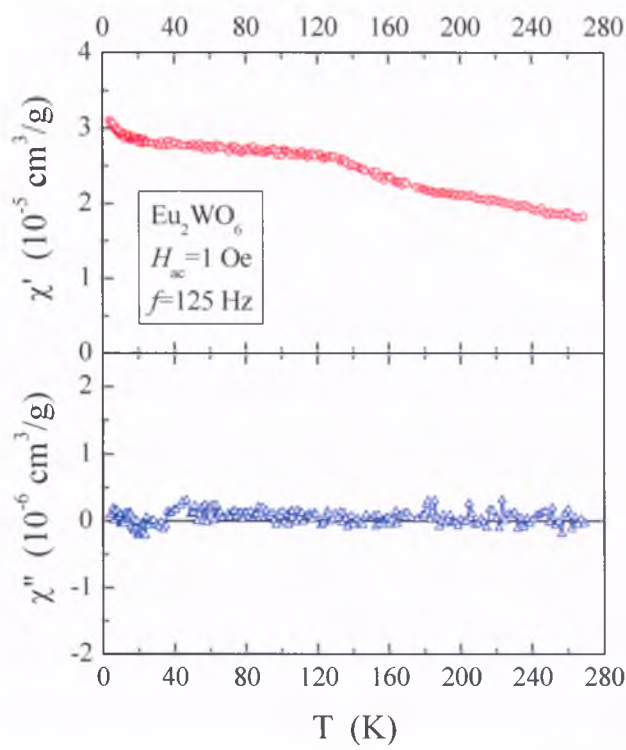
### 5.3.1. RE<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> (RE=Nd, Sm, Eu, Gd, Ho).

Wyniki pomiarów temperaturowych zależności składowej rzeczywistej  $\chi'(T)$  i urojonej  $\chi''(T)$  dynamicznej podatności magnetycznej ac przedstawione są na rys. 42-46. W związkach Sm<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> i Eu<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> prawo Curie-Weissa nie jest spełnione i składowa rzeczywista  $\chi'(T)$  nie ma charakterystycznego obszaru Curie-Weissa w wyższych temperaturach, w którym jej odwrotność  $1/\chi'(T)$  byłaby linią prostą. Małe wartości podatności  $\chi'(T)$  świadczą o słabej odpowiedzi tych związków na zmienne pole magnetyczne. Przyczyna takiego zachowania tkwi w odległościach poziomów energetycznych w multipletach jonów Sm<sup>3+</sup> i Eu<sup>3+</sup>, które są porównywalne z energią termiczną  $kT$ , co powoduje, że nie wszystkie atomy są w swoich stanach podstawowych [50]. Składowa urojona  $\chi''(T)$  podatności magnetycznej ac oscyluje wokół wartości zero, co świadczy o braku strat energii związanej z reorientacją spinów lub z ich oddziaływaniem, bo  $\tan\phi=\chi''/\chi'\approx 0$ . Oznacza to, że w tych związkach nie obserwuje się procesów przemagnesowania ani oddziaływań magnetycznych.

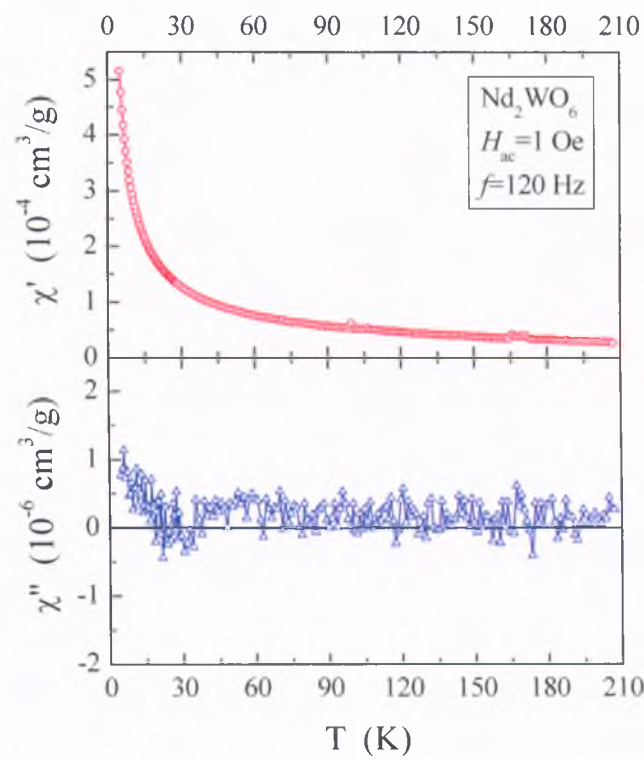


Rys. 42. Podatność dynamiczna rzeczywista  $\chi'$  i urojona  $\chi''$  w funkcji temperatury  $T$  dla Sm<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> [50].

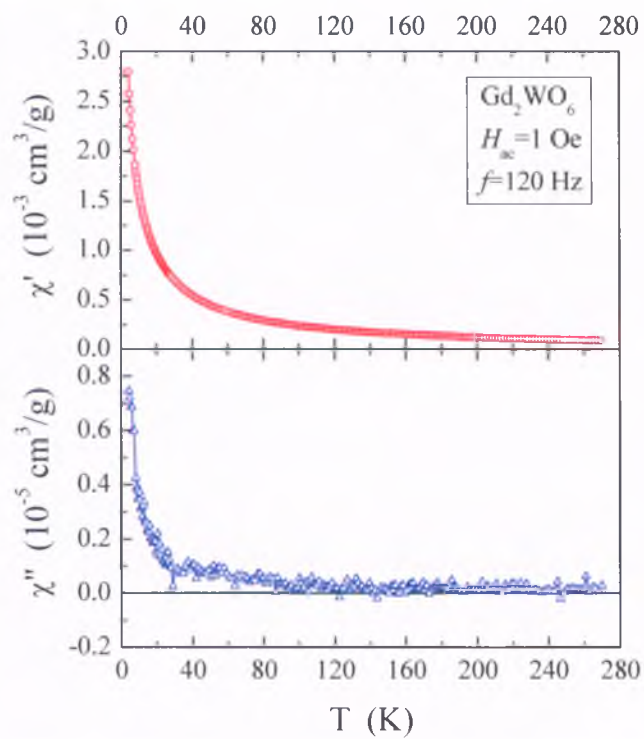




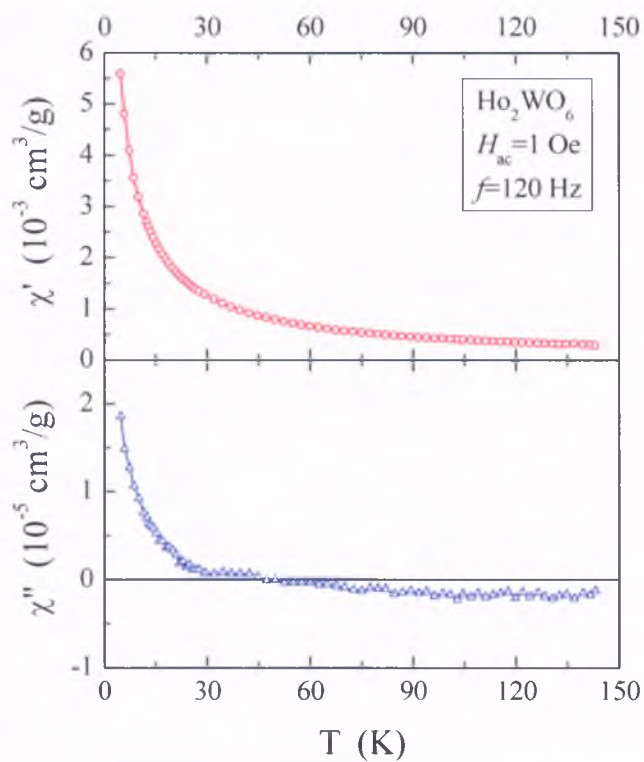
Rys. 43. Podatność dynamiczna rzeczywista  $\chi'$  i urojona  $\chi''$  w funkcji temperatury  $T$  dla  $\text{Eu}_2\text{WO}_6$  [50].



Rys. 44. Podatność dynamiczna rzeczywista  $\chi'$  i urojona  $\chi''$  w funkcji temperatury  $T$  dla  $\text{Nd}_2\text{WO}_6$  [50].



Rys. 45. Podatność dynamiczna rzeczywista  $\chi'$  i urojona  $\chi''$  w funkcji temperatury  $T$  dla  $\text{Gd}_2\text{WO}_6$  [50].



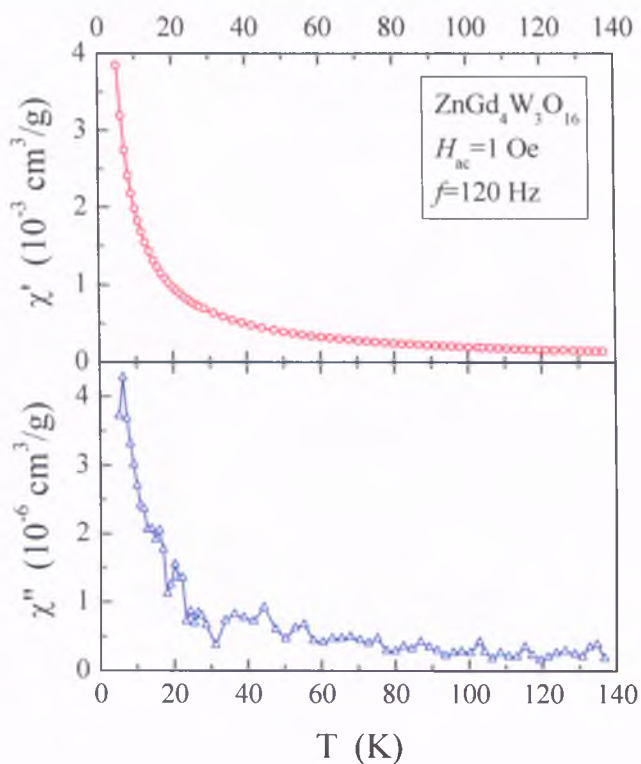
Rys. 46. Podatność dynamiczna rzeczywista  $\chi'$  i urojona  $\chi''$  w funkcji temperatury  $T$  dla  $\text{Gd}_2\text{WO}_6$  [50].

W związkach  $\text{Nd}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{Gd}_2\text{WO}_6$  i  $\text{Ho}_2\text{WO}_6$  składowa rzeczywista  $\chi'(T)$  podatności dynamicznej ac ma przebieg identyczny jak ich podatność statyczna  $\chi_\sigma(T)$  (por. rys. 35, 37 i 39). Zależności  $\chi_\sigma(T)$  i  $\chi'(T)$  pokazują, że badane wolframiany są paramagnetykami. Składowa urojona  $\chi''(T)$  daje dodatkową informację związaną ze stratami energii w procesach magnesowania. W badanych wolframianach wartość  $\chi''(T)$  nie zeruje się, szczególnie w niskich temperaturach, tzn. że  $\text{tg}\varphi = \chi''/\chi' \neq 0$ . Świadczy to o tym, że wraz z obniżaniem temperatury procesy związane z reorientacją spinów i ich oddziaływaniem nasilają się, pomimo że spiny znajdują się ciągle w obszarze paramagnetycznym.

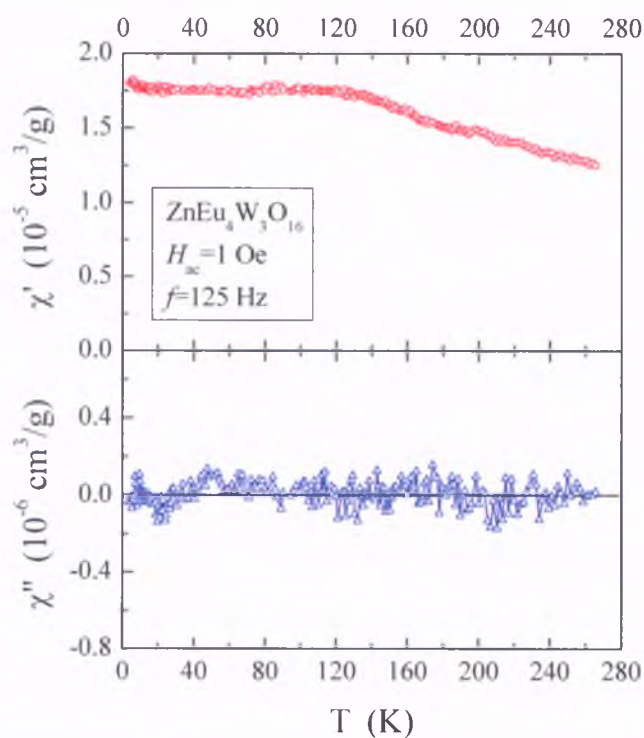
### 5.3.2. $(\text{Co,Zn})\text{RE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ .

Wyniki pomiarów temperaturowych zależności składowej rzeczywistej  $\chi'(T)$  i urojonej  $\chi''(T)$  dynamicznej podatności magnetycznej ac w związkach  $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ ,  $\text{ZnEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  i  $\text{CoEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  przedstawione są na rys. 47-49. Wyniki dla  $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  są zbieżne z wynikami dla  $\text{Gd}_2\text{WO}_6$  omówionymi w rozdziale 5.3.1. Można się spodziewać, że dla pozostałych wolframianów z tej serii zawierających jony  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  i  $\text{Ho}^{3+}$  procesy magnesowania i związane z nimi straty energii będą obecne w niskich temperaturach.

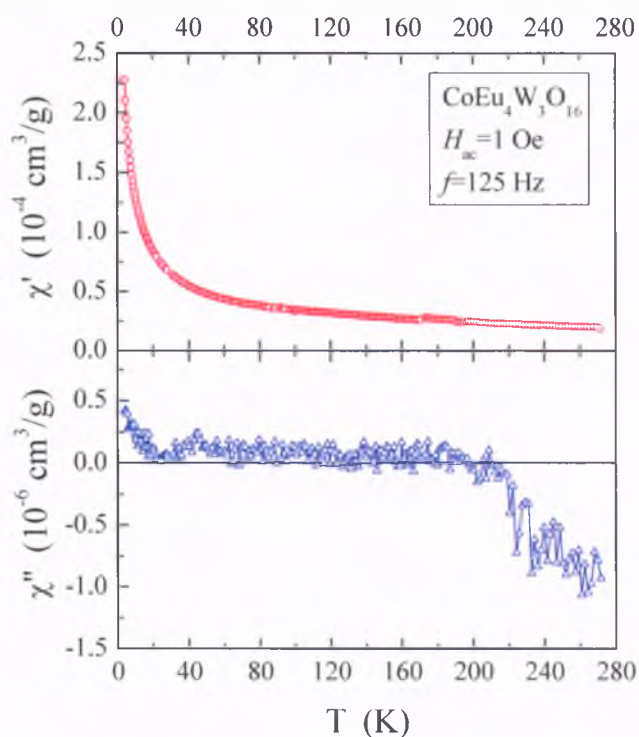
Wolframian  $\text{ZnEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  (podobnie jak  $\text{Eu}_2\text{WO}_6$  omówiony w rozdz. 5.3.1) słabo reaguje na pole magnetyczne i jego składowa urojona  $\chi''(T)$  podatności ac oscyluje wokół wartości zero (rys. 48). Podstawienie w miejsce jonów cynku jonów magnetycznych  $3d$  kobaltu zmienia zasadniczo przebiegi  $\chi'(T)$  i  $\chi''(T)$ . Składowa rzeczywista  $\chi'(T)$  spełnia teraz prawo Curie-Weissa, a składowa urojona  $\chi''(T)$  nie zeruje się w całym badanym przedziale temperatur 4,6-280 K (rys. 49). Sugeruje to, że procesy magnesowania są obecne zarówno w niskich jak i w wysokich temperaturach.



Rys. 47. Podatność dynamiczna rzeczywista  $\chi'$  i urojona  $\chi''$  w funkcji temperatury  $T$  dla  $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ .



Rys. 48. Podatność dynamiczna rzeczywista  $\chi'$  i urojona  $\chi''$  w funkcji temperatury  $T$  dla  $\text{ZnEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ .



Rys. 49. Podatność dynamiczna rzeczywista  $\chi'$  i urojona  $\chi''$  w funkcji temperatury  $T$  dla  $\text{CoEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  [50].

Pomiary podatności dynamicznej ac wykonane w wolframianach  $\text{RE}_2\text{WO}_6$  ( $\text{RE}=\text{Nd}, \text{Gd}, \text{Ho}$ ) i  $(\text{Co,Zn})\text{RE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  ( $\text{RE}=\text{Gd}, \text{Eu}$ ) ujawniły istnienie oddziaływań magnetycznych w obszarze paramagnetycznym. Oddziaływania te mogą mieć wpływ na zachowania superparamagnetyczne badanych wolframianów.

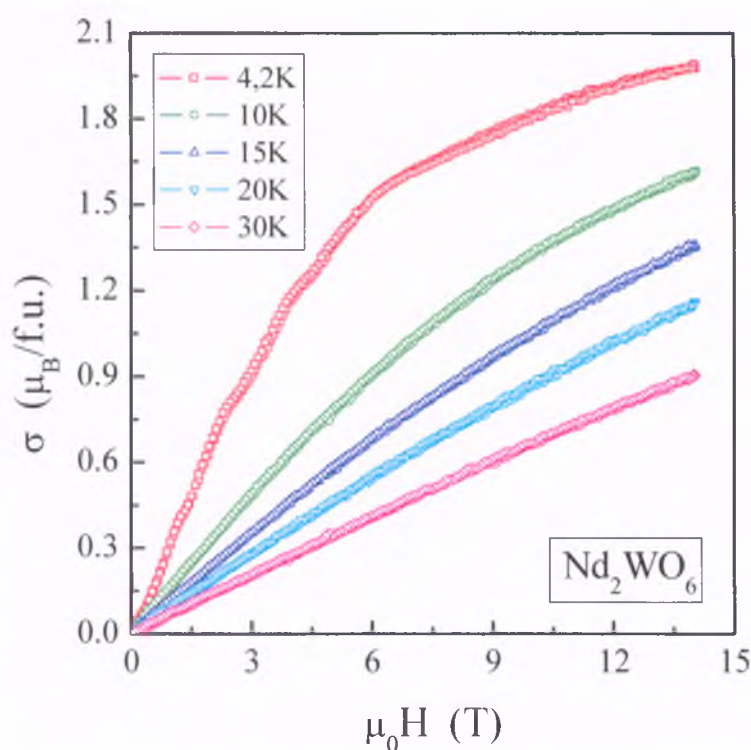
#### 5.4. Namagnesowanie.

Namagnesowanie  $\sigma$  było mierzone w stałym zewnętrznym polu magnetycznym do 14 T dla  $\text{RE}_2\text{WO}_6$  ( $\text{RE}=\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ ),  $\text{Co}_2\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{14}$ ,  $\text{ZnRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  ( $\text{RE}=\text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ) i  $\text{CoRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  ( $\text{RE}=\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ). Izotermy magnetyczne  $\sigma(\mu_0 H)$  zdejmowano w temperaturach 4,2, 10, 15, 20, 30 i wyższych (dla niektórych wolframianów), zawsze z narastaniem i obniżaniem pola magnetycznego (na rysunkach zaznaczone

strzałkami). Dla zobrazowania własności paramagnetycznych i superparamagnetycznych namagnesowanie wykresłano też w funkcji zredukowanego pola magnetycznego podzielonego przez temperaturę  $\sigma(\mu_0 H/T)$ . Dla kilku wybranych związków wykonano pomiary namagnesowania w funkcji temperatury  $\sigma(T)$  przedziale 4,2-140 K.

#### 5.4.1. $\text{RE}_2\text{WO}_6$ (RE=Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er).

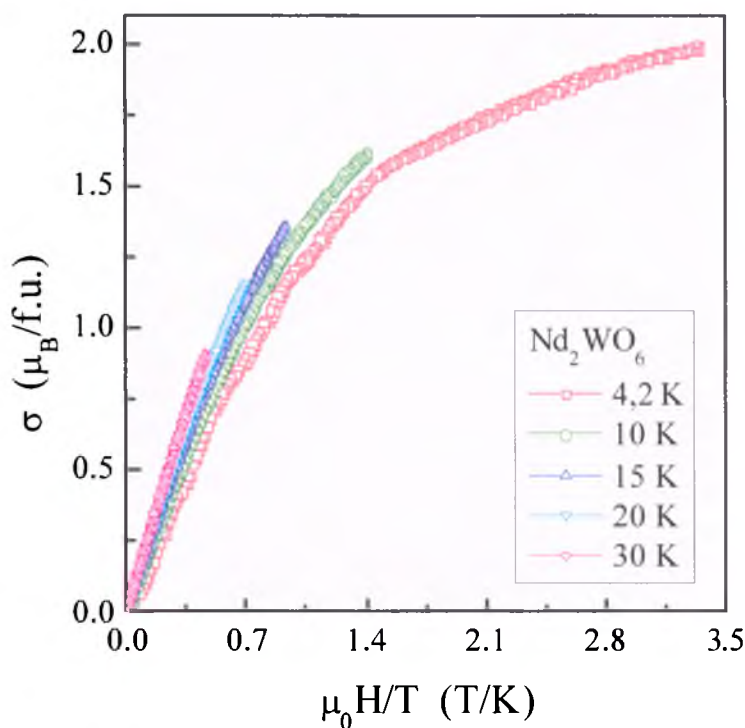
Wyniki pomiarów namagnesowania w funkcji pola magnetycznego  $\sigma(\mu_0 H)$ , pola magnetycznego podzielonego przez temperaturę  $\sigma(\mu_0 H/T)$  oraz temperatury  $\sigma(T)$  przedstawione są na rys. 50-60.



Rys. 50. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego  $\sigma(\mu_0 H)$  dla  $\text{Nd}_2\text{WO}_6$  [57].

Zależność  $\sigma(\mu_0 H)$  dla  $\text{Nd}_2\text{WO}_6$  w temperaturze 4,2 K (rys. 50) przedstawia typową izotermę magnetyczną w obszarze paramagnetycznym, której namagnesowanie dąży do nasycenia (por. rys. 9). Ze wzrostem temperatury drgania cieplne przeciwdziałają działaniu pola magnetycznego porządkującemu

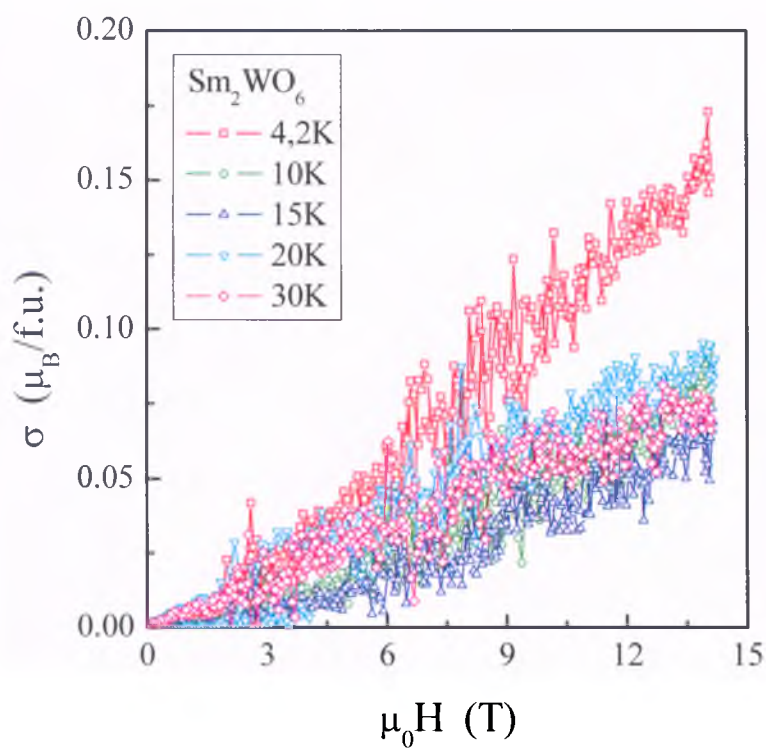
momenty magnetyczne i namagnesowanie maleje, a zależność  $\sigma(\mu_0 H)$  w temperaturze 30 K jest linią prostą. Krzywe namagnesowania wykreślone w funkcji  $\mu_0 H/T$  są bliskie ułożenia się na jednej krzywej (rys. 51), co jest charakterystyczne dla stanu superparamagnetycznego [32].



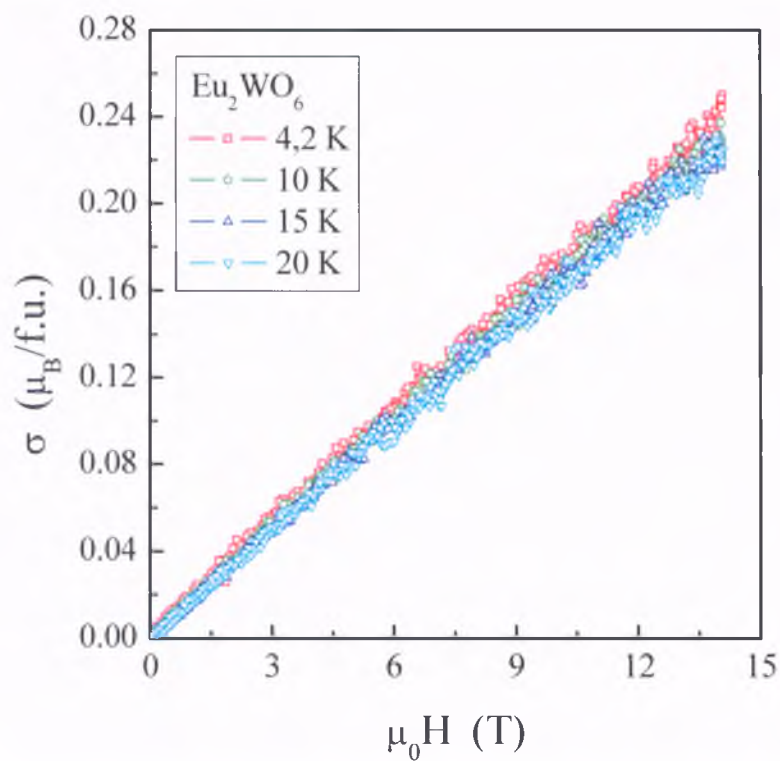
Rys. 51. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego podzielonego przez temperaturę  $\sigma(\mu_0 H/T)$  dla  $Nd_2WO_6$  [57].

Zależności  $\sigma(\mu_0 H)$  dla  $Sm_2WO_6$  i  $Eu_2WO_6$  (rys. 52-53) pokazują szcążkowe namagnesowanie poniżej jednego magnetonu Bohra na cząsteczkę. Jest to wyraźnie widoczne już dla czystych jonów  $Sm^{3+}$  i  $Eu^{3+}$ , dla których obserwuje się rozbieżność między doświadczalnie otrzymanymi liczbami magnetonowymi (por. tabela 1) a wartościami obliczonymi na podstawie wzoru (6). Dla tych jonów należy brać pod uwagę wpływ wyższych stanów multipletu  $L-S$ , ponieważ odległości między kolejnymi stanami multipletu nie są duże w porównaniu z energią termiczną  $kT$  [34]. Związki te nie wykazują własności superparamagnetycznych, ponieważ izotermy magnetyczne  $\sigma(\mu_0 H/T)$  dla  $Eu_2WO_6$  (rys. 54) nie układają się na jednej krzywej.



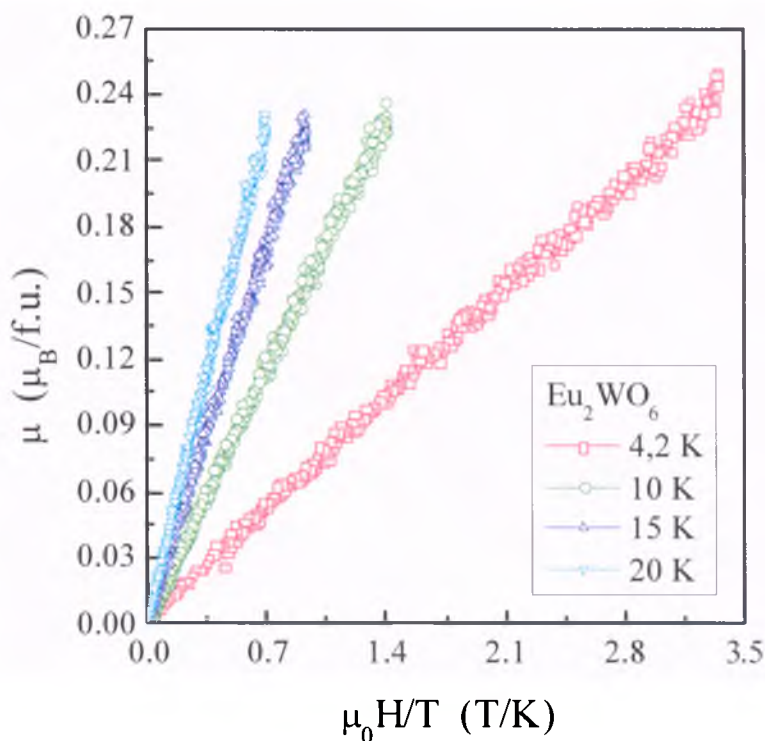


Rys. 52. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego  $\sigma(\mu_0H)$  dla  $\text{Sm}_2\text{WO}_6$  [50].



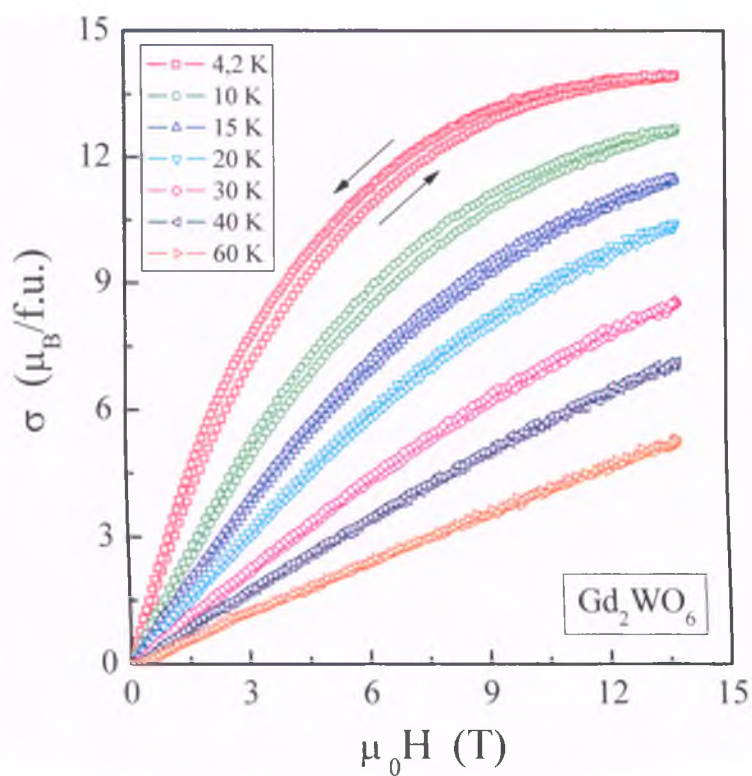
Rys. 53. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego  $\sigma(\mu_0H)$  dla  $\text{Eu}_2\text{WO}_6$  [57].



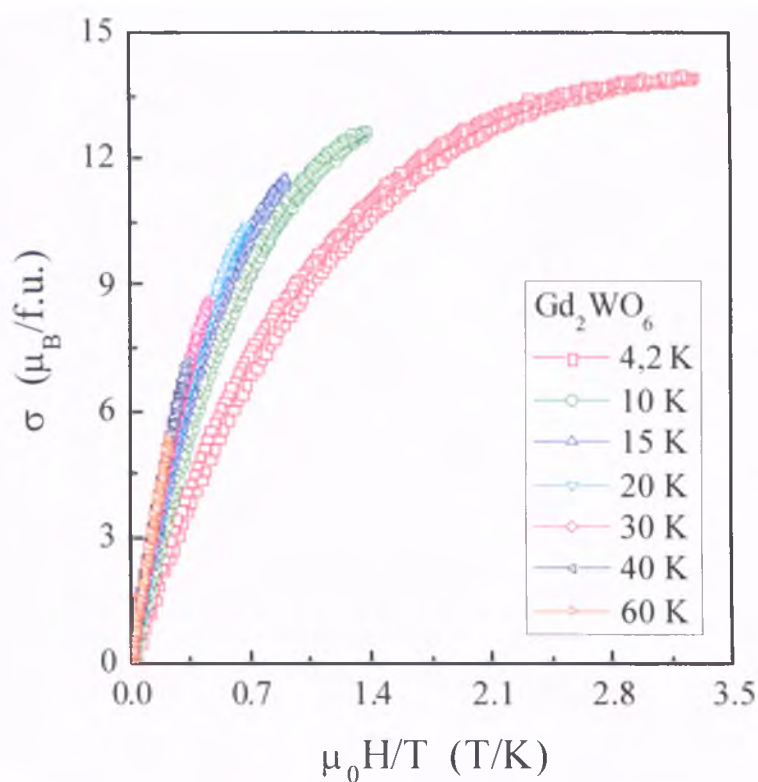


Rys. 54. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego podzielonego przez temperaturę  $\sigma(\mu_0H/T)$  dla  $\text{Eu}_2\text{WO}_6$  [57].

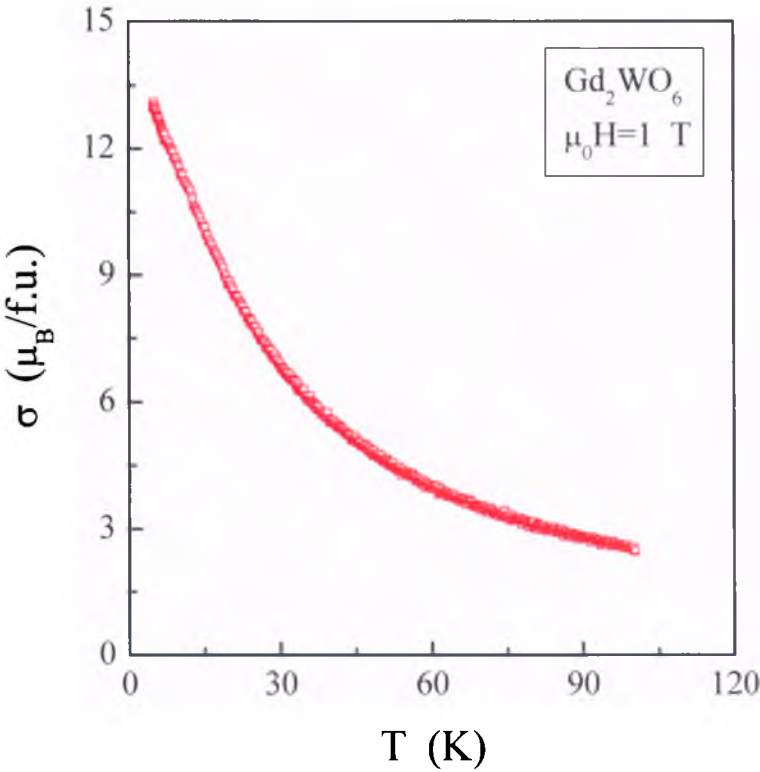
Zależność  $\sigma(\mu_0H)$  dla  $\text{Gd}_2\text{WO}_6$  w temperaturze 4,2 K (rys. 55) i w polu magnetycznym 13,8 T pokazuje, że namagnesowanie osiąga nasycenie o wartości 13,96  $\mu_B/\text{f.u.}$  Kształt krzywej jest podobny do kształtu izoterm magnetycznej dla czystego jonu  $\text{Gd}^{3+}$  (por. rys. 9). Dodatkowo na rysunku widoczna jest pętla histerezy bez pola koercji i remanencji. Krzywe namagnesowania wykreślone w funkcji  $\mu_0H/T$  układają się na jednej krzywej powyżej temperatury 10 K (rys. 56), co może sugerować pojawienie się stanu superparamagnetycznego [32]. Temperaturowa zależność namagnesowania  $\sigma(T)$  zmierzona w polu o wartości 1 T (rys. 57) odpowiada zachowaniu paramagnetycznemu. Zależności  $\sigma(\mu_0H)$  dla  $\text{Dy}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{Ho}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{Er}_2\text{WO}_6$  przedstawione na rys. 58-60 wykazują brak nasycenia w 14 T i dodatkowo punkt przegięcia w okolicy 3-4 T świadczący o silnej anizotropii dla wolframianów zawierających jony  $\text{RE}^{3+}$  o liczbie atomowej powyżej 64.



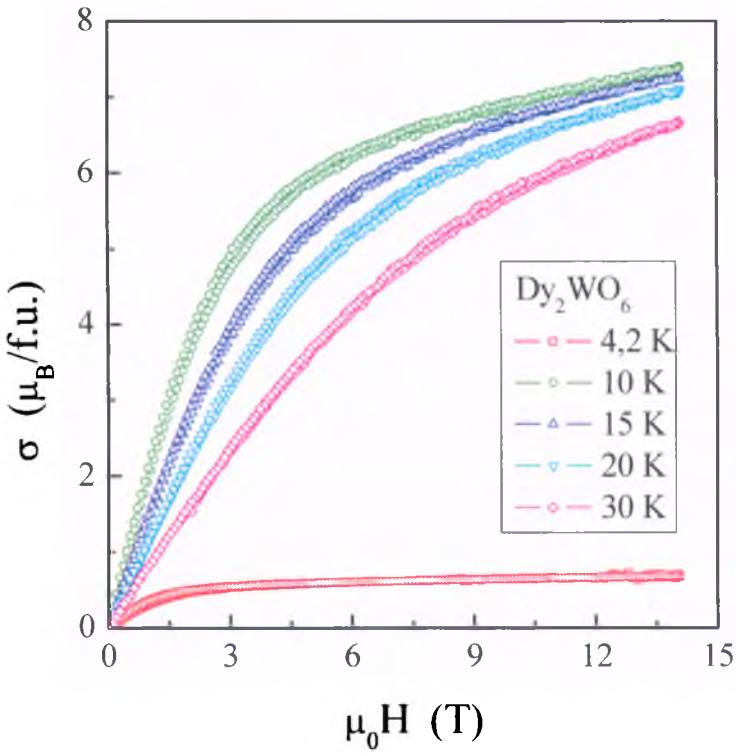
Rys. 55. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego  $\sigma(\mu_0H)$  dla  $Gd_2WO_6$  [57].



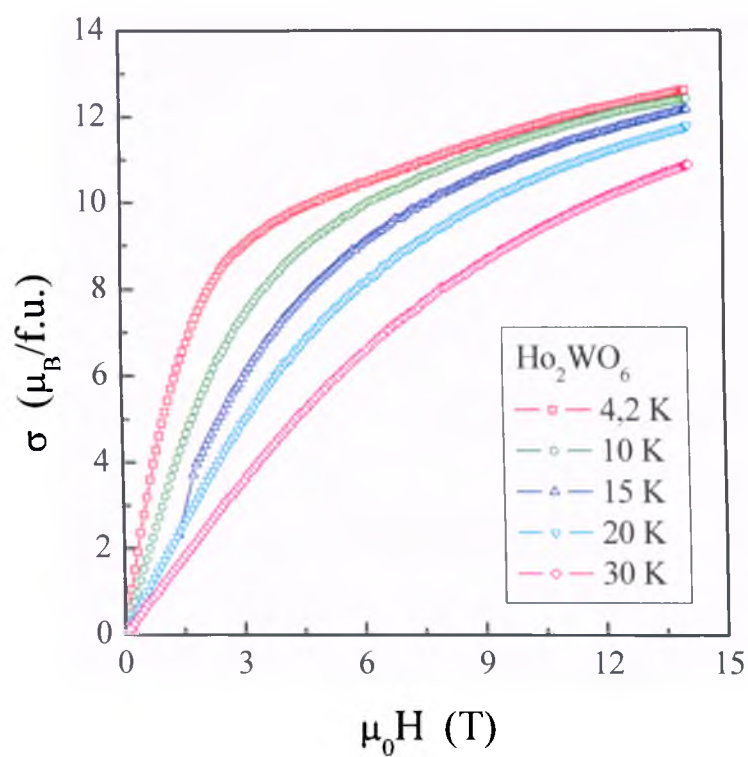
Rys. 56. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego podzielonego przez temperaturę  $\sigma(\mu_0H/T)$  dla  $Gd_2WO_6$  [57].



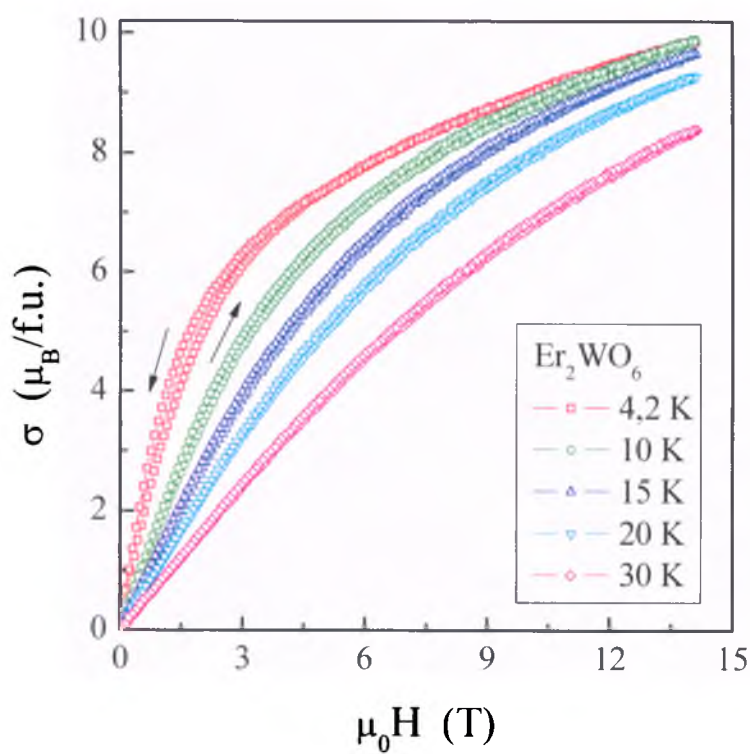
Rys. 57. Namagnesowanie w funkcji temperatury  $\sigma(T)$  w polu magnetycznym  $\mu_0 H = 1 \text{ T}$  dla  $\text{Gd}_2\text{WO}_6$ .



Rys. 58. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego  $\sigma(\mu_0 H)$  dla  $\text{Dy}_2\text{WO}_6$  [50].



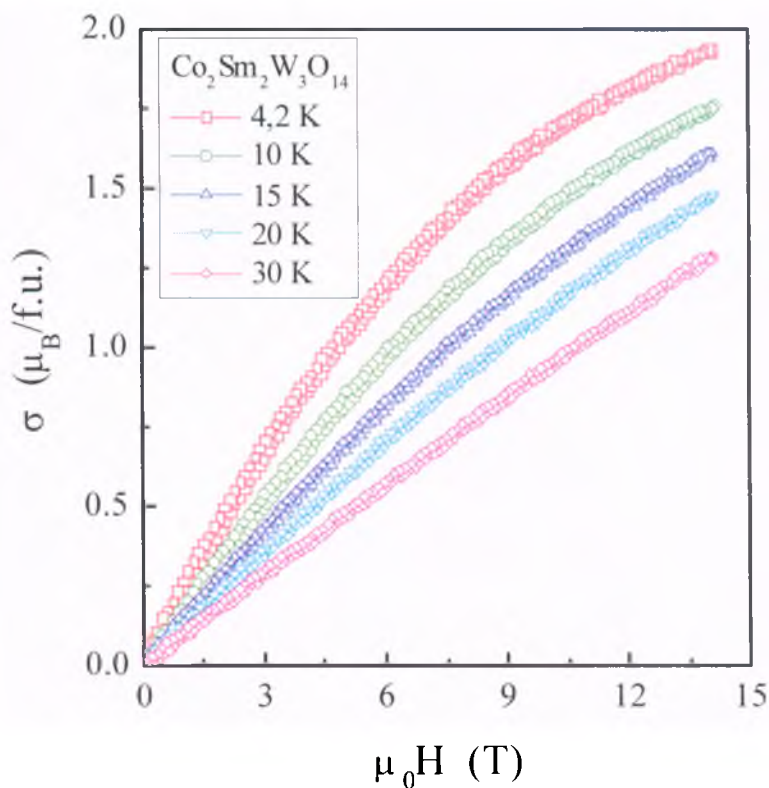
Rys. 59. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego  $\sigma(\mu_0 H)$  dla  $\text{Ho}_2\text{WO}_6$  [50].



Rys. 60. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego  $\sigma(\mu_0 H)$  dla  $\text{Er}_2\text{WO}_6$  [57].

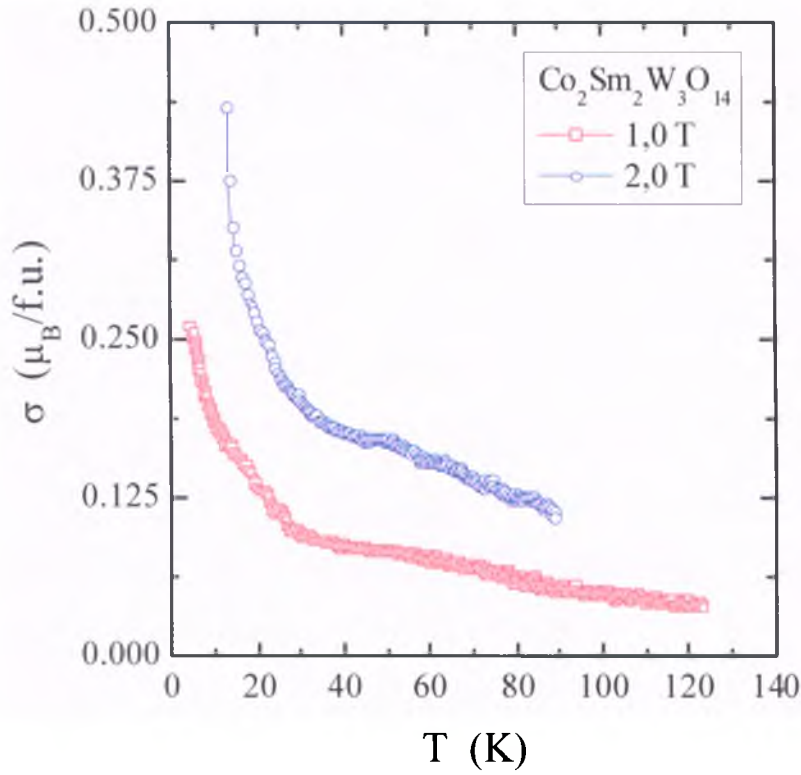
5.4.2.  $\text{Co}_2\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{14}$ .

Zależności  $\sigma(\mu_0H)$  oraz  $\sigma(T)$  w polu o wartości 1,0 i 2,0 T dla  $\text{Co}_2\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{14}$  przedstawione są na rys. 61 i 62. Izotermy magnetyczne wykazują brak nasycenia w 14 T oraz brak pętli histerezy, pola koercji i remanencji. W porównaniu do związku  $\text{Sm}_2\text{WO}_6$  (rys. 52) wartość namagnesowania wzrosła ponad dziesięciokrotnie. Oznacza to, że źródłem wzrostu tego namagnesowania są jony kobaltu  $\text{Co}^{2+}$ , ponieważ jony  $\text{Sm}^{3+}$ , jak już wspomniano w rozdziale 5.4.1, dają słabą odpowiedź na pole magnetyczne. Temperaturowe zależności namagnesowania  $\sigma(T)$  zarówno w polu o wartości 1,0 T jak i 2,0 T mają przebiegi nieregularne w porównaniu do  $\text{Gd}_2\text{WO}_6$  (rys.57), które mogą świadczyć o silnie anizotropowym procesie magnesowania w obszarze paramagnetycznym. Związek ten nie wykazuje własności superparamagnetycznych, ponieważ izotermy magnetyczne  $\sigma(\mu_0H/T)$  na rys. 63 nie układają się na jednej krzywej.

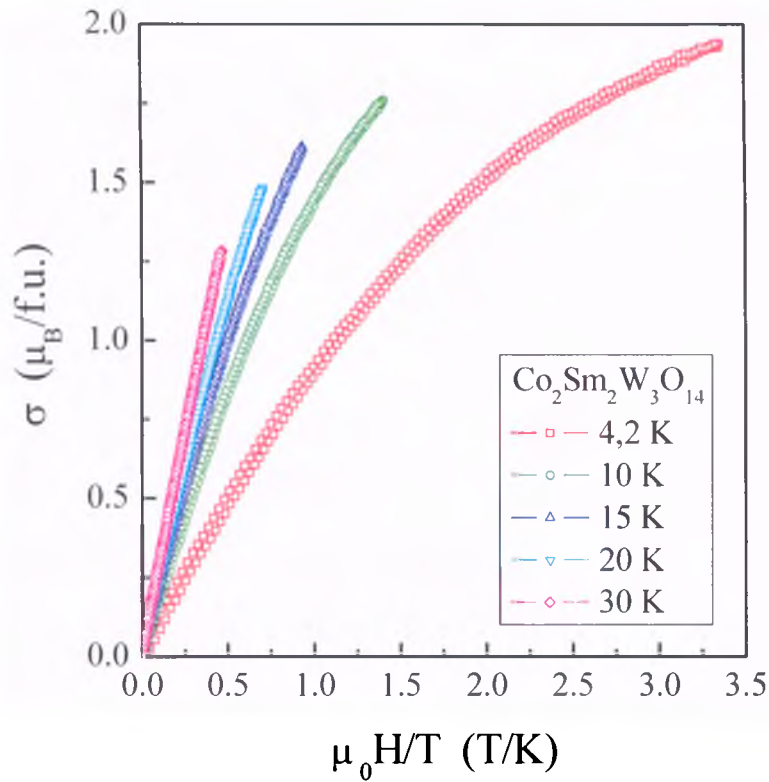


Rys. 61. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego  $\sigma(\mu_0H)$  dla  $\text{Co}_2\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{14}$  [53].





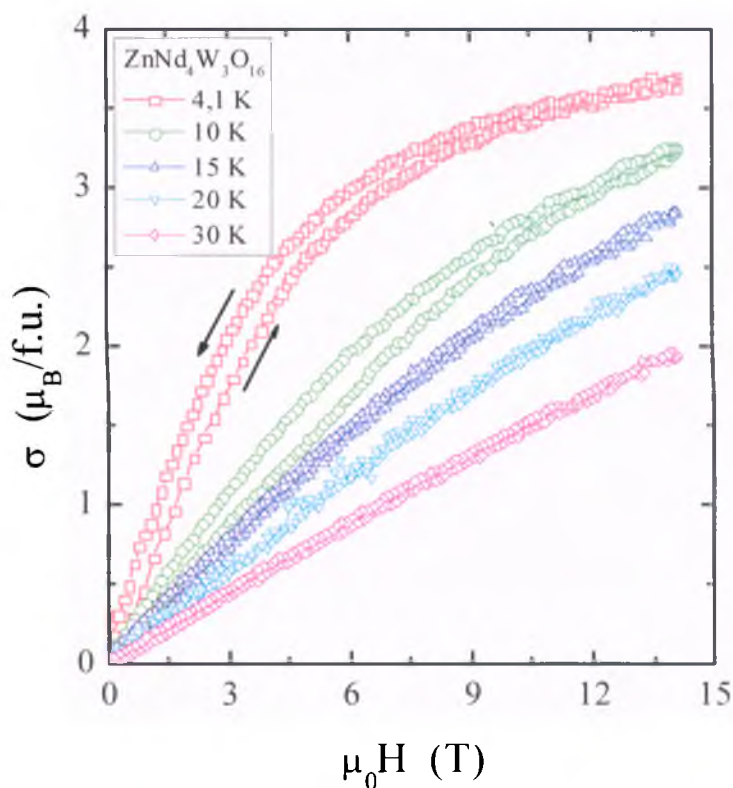
Rys. 62. Namagnesowanie w funkcji temperatury  $\sigma(T)$  w polu magnetycznym  $\mu_0 H = 1,0$  i  $2,0$  T dla  $\text{Co}_2\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{14}$  [53].



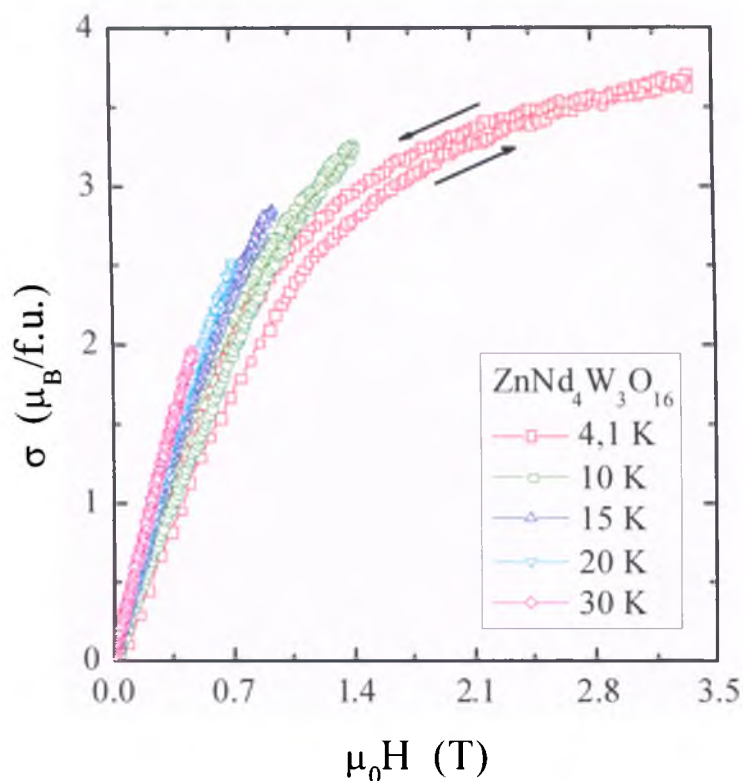
Rys. 63. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego podzielonego przez temperaturę  $\sigma(\mu_0 H/T)$  dla  $\text{Co}_2\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{14}$ .

### 5.4.3. $\text{ZnRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ (RE=Nd, Eu, Gd, Dy, Ho).

Wyniki pomiarów namagnesowania  $\text{ZnRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  (RE=Nd, Eu, Gd, Dy, Ho) w funkcji pola magnetycznego  $\sigma(\mu_0H)$ , pola magnetycznego podzielonego przez temperaturę  $\sigma(\mu_0H/T)$  oraz temperatury  $\sigma(T)$  przedstawione są na rys. 64-74. Generalnie namagnesowanie wszystkich wolframianów  $\text{ZnRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  (RE=Nd, Eu, Gd, Dy, Ho) wzrasta w porównaniu do namagnesowania  $\text{RE}_2\text{WO}_6$  z wagi na dwukrotnie większą liczbę jonów  $\text{RE}^{3+}$  w cząsteczce. W przypadku  $\text{ZnNd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  obserwujemy stan bliski nasycenia oraz pętle histerezy w temperaturach 4,1 K i 10 K (rys. 64). Z kolei izotermy magnetyczne w funkcji  $\mu_0H/T$  dążą do ułożenia się na jednej krzywej, co świadczy o stanie podobnym do stanu superparamagnetycznego (rys. 65). Przeciwnieństwem takiego zachowania jest wolframian  $\text{ZnEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  (rys. 66-67), którego jon  $\text{Eu}^{3+}$  słabo reaguje na pole magnetyczne.



Rys. 64. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego  $\sigma(\mu_0H)$  dla  $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  [54].

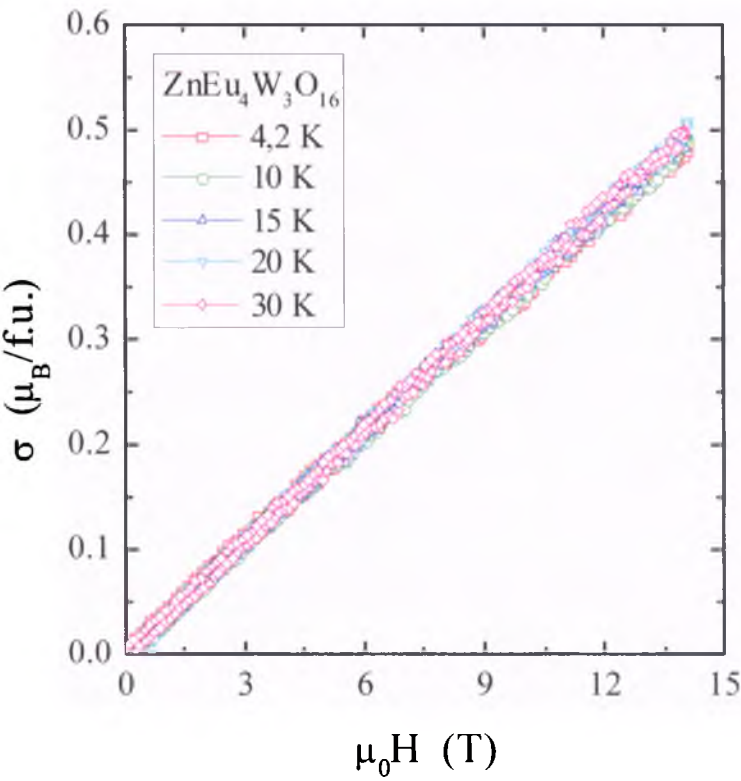


Rys. 65. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego podzielonego przez temperaturę  $\sigma(\mu_0 H/T)$  dla  $\text{ZnNd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ .

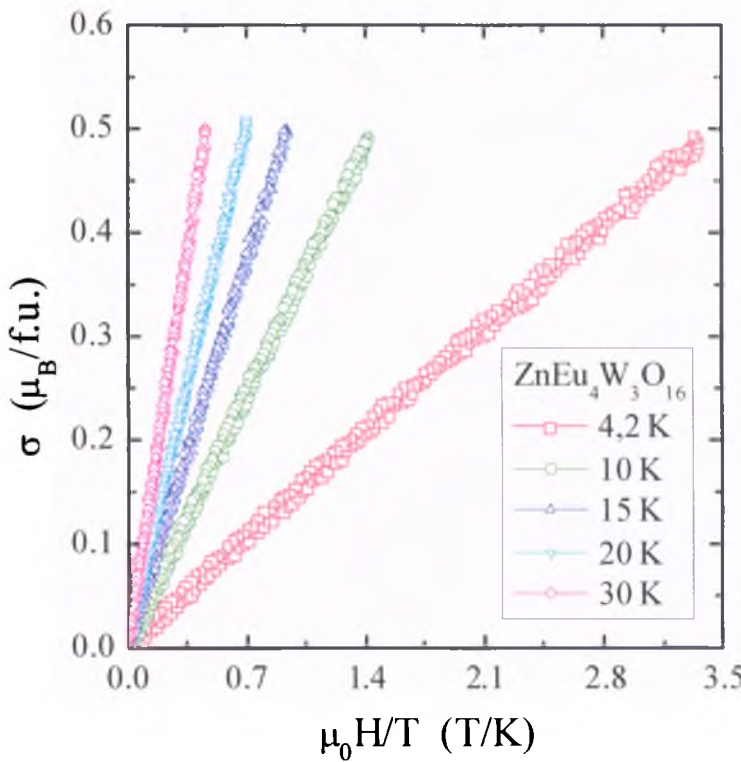
Związek  $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  jest jedynym wolframianem spośród badanych, który osiąga stan namagnesowania nasycenia w temperaturze 4,2 K i w polu magnetycznym  $B=14$  T (rys. 68). Zależność  $\sigma(T)$  jest typowa dla stanu paramagnetycznego (rys. 69) potwierdzonego przez pomiary EPR [58], natomiast przebieg zależności  $\sigma(\mu_0 H/T)$  jest charakterystyczny dla idealnego superparamagnetyka (rys. 70). W porównaniu do  $\text{Gd}_2\text{WO}_6$  podwojenie liczby jonów  $\text{Gd}^{3+}$  w  $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  wraz ze zmianą ładunku elektrycznego otaczających ich ligandów może być głównym źródłem superparamagnetyzmu.

Wolframiany  $\text{ZnDy}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  (rys. 71-72) oraz  $\text{ZnHo}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  (rys. 73-74) wykazują silny punkt przegięcia w polu magnetycznym o wartości 3 T powodowany anizotropią, której źródłem może się być sprzężenie spin orbita. Z zależności  $\sigma(\mu_0 H)$  oraz  $\sigma(\mu_0 H/T)$  wynika, że związki te dalekie są od stanu nasycenia magnetycznego i nie ujawniają własności superparamagnetycznych.

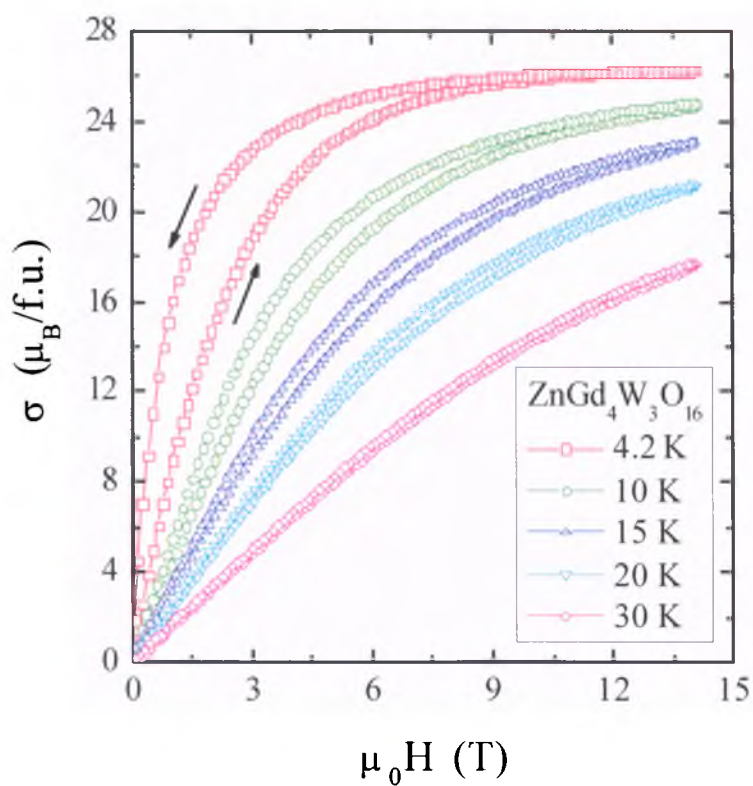




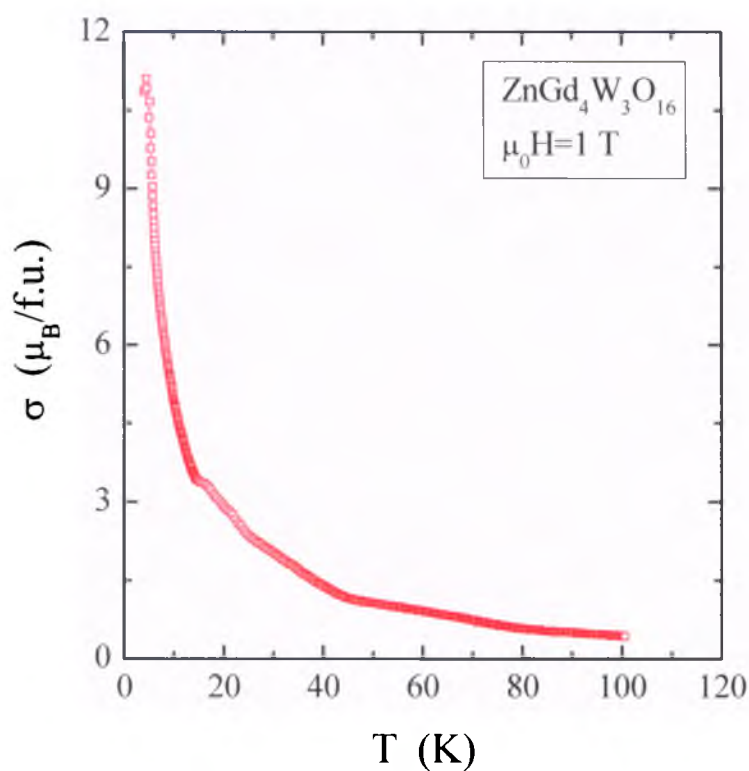
Rys. 66. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego  $\sigma(\mu_0 H)$  dla  $\text{ZnEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  [54].



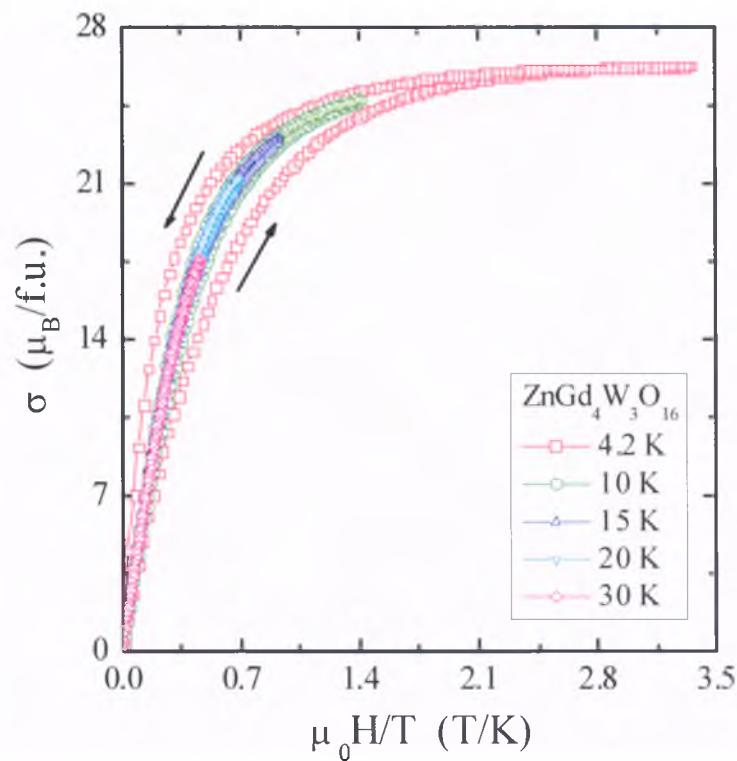
Rys. 67. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego podzielonego przez temperaturę  $\sigma(\mu_0 H/T)$  dla  $\text{ZnEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ .



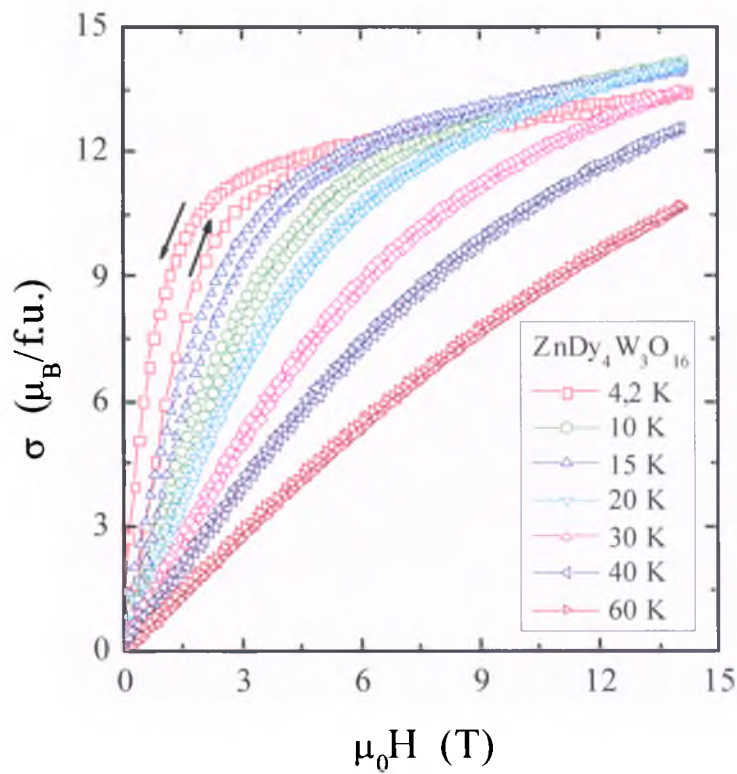
Rys. 68. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego  $\sigma(\mu_0H)$  dla  $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  [54].



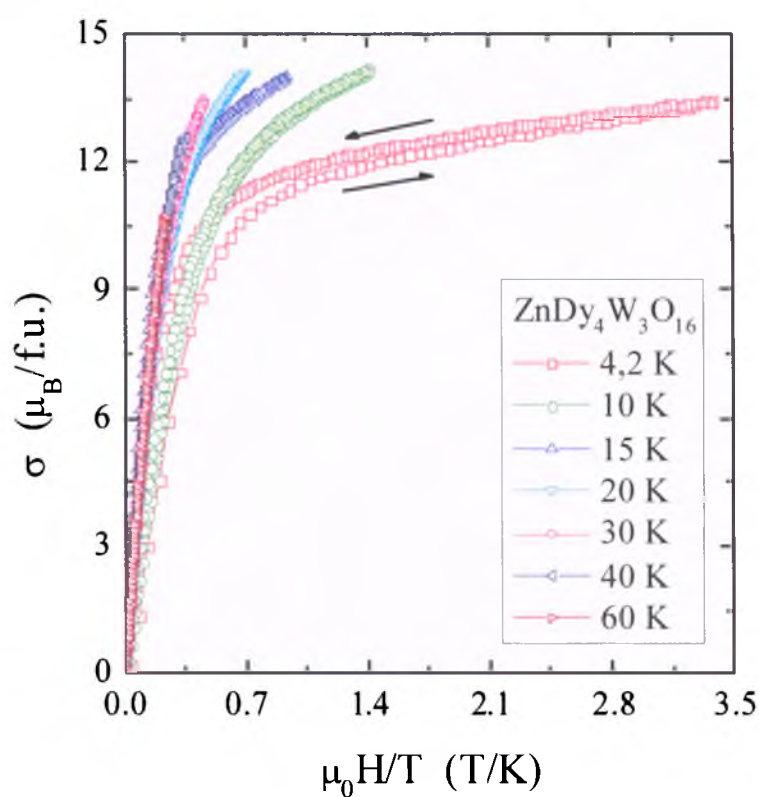
Rys. 69. Namagnesowanie w funkcji temperatury  $\sigma(T)$  w polu magnetycznym  $\mu_0H=1,0 \text{ T}$  dla  $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  [54].



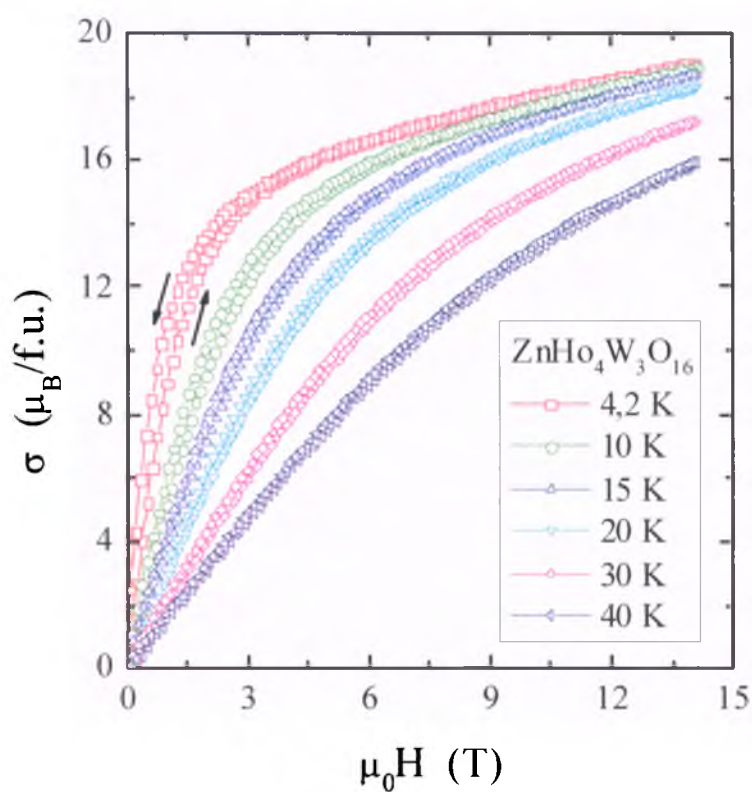
Rys. 70. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego podzielonego przez temperaturę  $\sigma(\mu_0 H/T)$  dla  $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  [54].



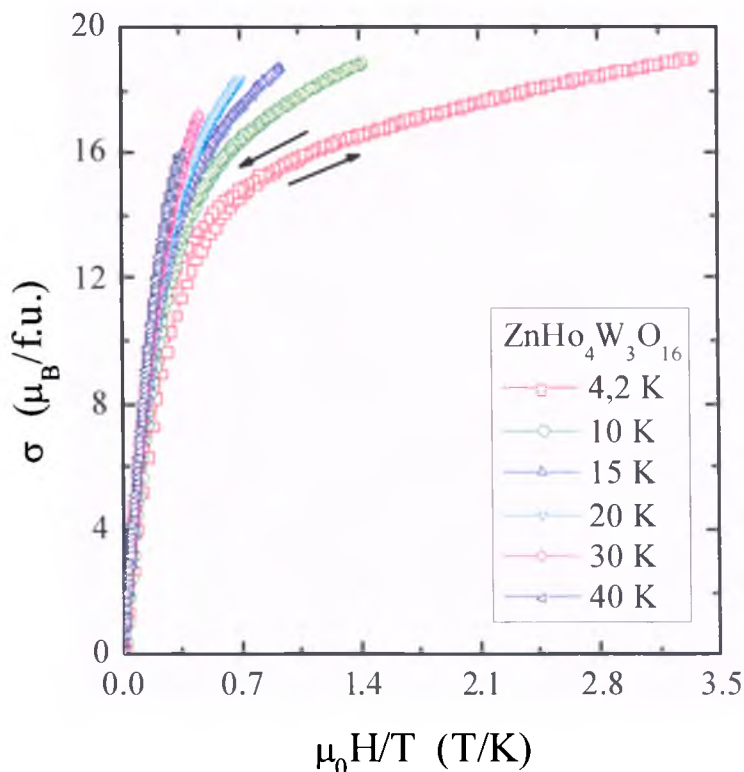
Rys. 71. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego  $\sigma(\mu_0 H)$  dla  $\text{ZnDy}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  [54].



Rys. 72. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego podzielonego przez temperaturę  $\sigma(\mu_0H/T)$  dla  $\text{ZnDy}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ .



Rys. 73. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego  $\sigma(\mu_0H)$  dla  $\text{ZnHo}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  [54].

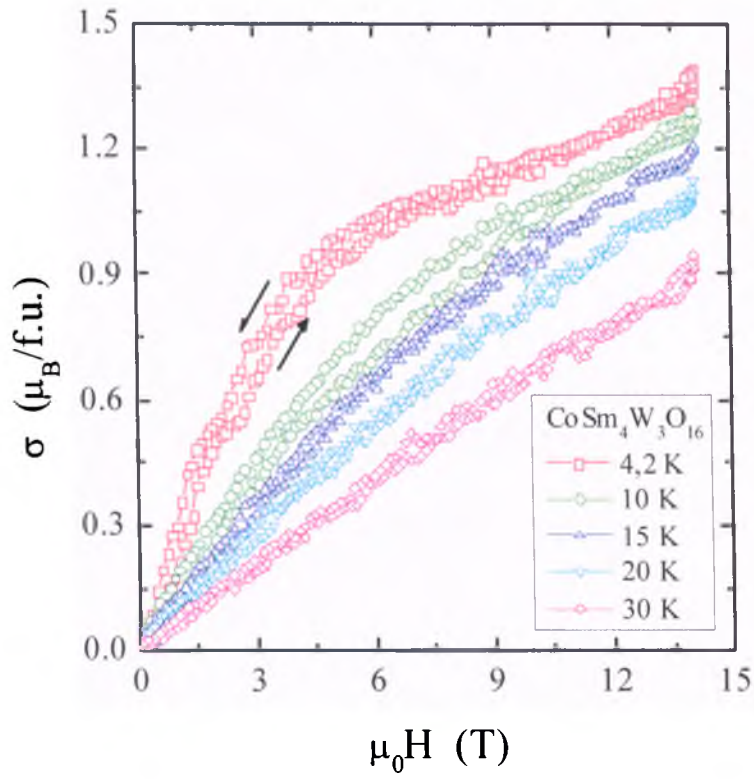


Rys. 74. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego podzielonego przez temperaturę  $\sigma(\mu_0H/T)$  dla  $\text{ZnHo}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ .

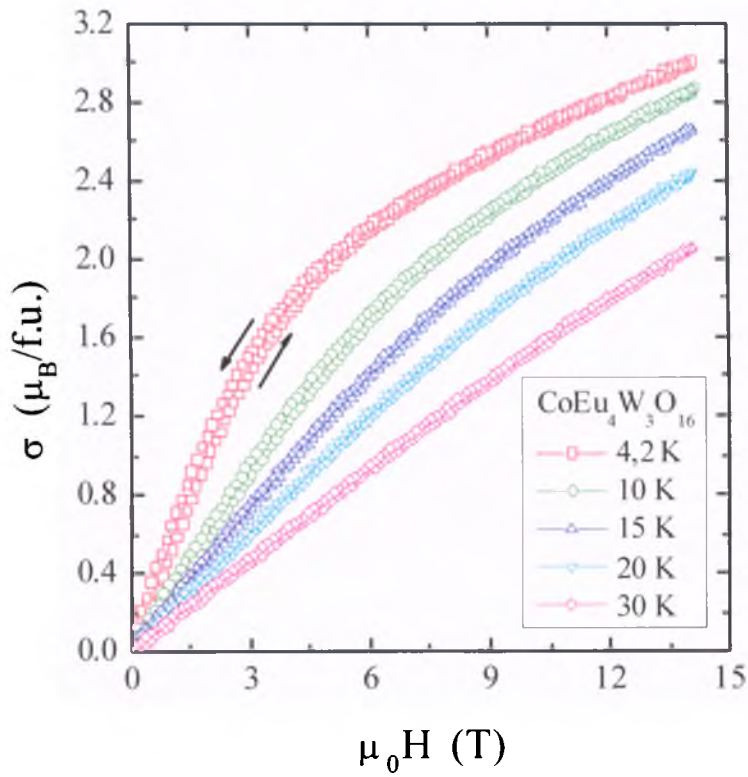
#### 5.4.4. $\text{CoRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ (RE=Sm, Eu, Gd).

Wyniki pomiarów namagnesowania  $\text{CoRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  (RE = Sm, Eu, Gd) w funkcji pola magnetycznego  $\sigma(\mu_0H)$ , pola magnetycznego podzielonego przez temperaturę  $\sigma(\mu_0H/T)$  oraz temperatury  $\sigma(T)$  przedstawione są na rys. 75-80. W przypadku związków  $\text{CoSm}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  (rys. 75) i  $\text{CoEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  (rys. 76) magnetyzm pochodzi głównie od jonów  $\text{Co}^{2+}$ , ponieważ jony  $\text{Sm}^{3+}$  i  $\text{Eu}^{3+}$  dają słabą odpowiedź na pole magnetyczne (por. rys. 52, 53 i 66). Dla  $\text{CoEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  izotermy magnetyczne nie układają się na jednej krzywej (rys. 77), tak jak w przypadku superparamagnetyka, a dla izotermy w temperaturze 4,2 K obserwuje się wąską pętlę histerezy bez pola koercji i remanencji oraz punkt przegięcia w polu magnetycznym o wartości 3 T (rys. 76). Namagnesowanie dla tego związku słabo zależy od temperatury (rys. 78).

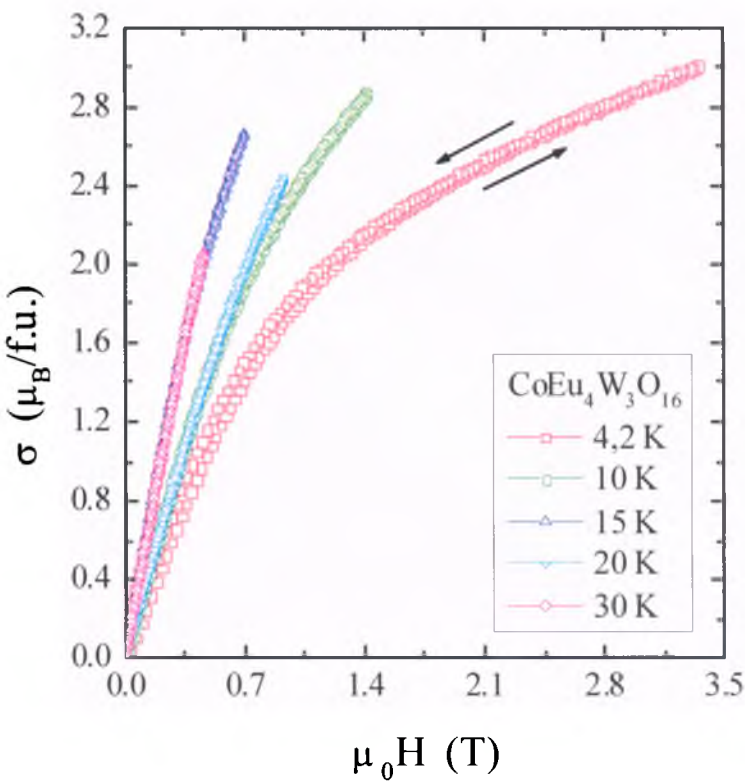




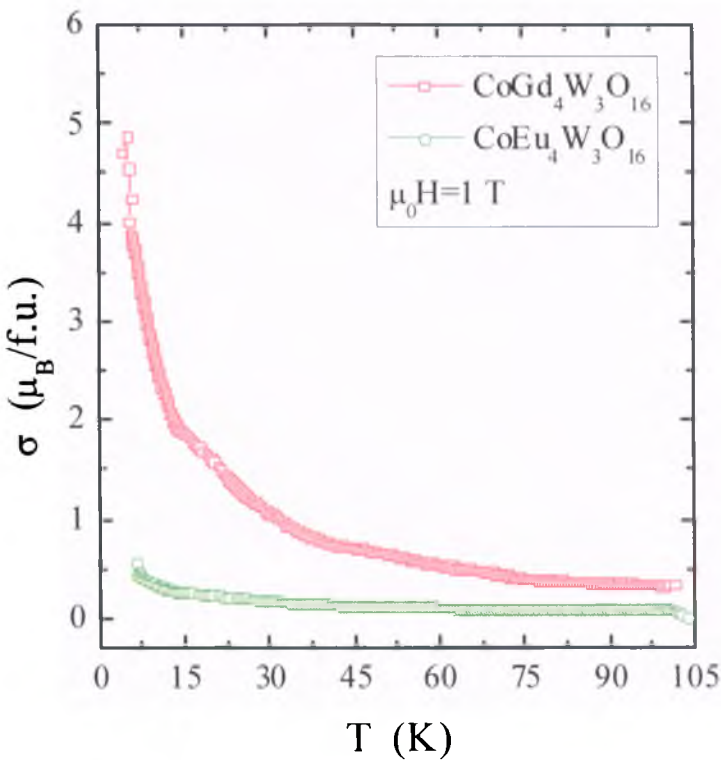
Rys. 75. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego  $\sigma(\mu_0 H)$  dla  $\text{CoSm}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  [54].



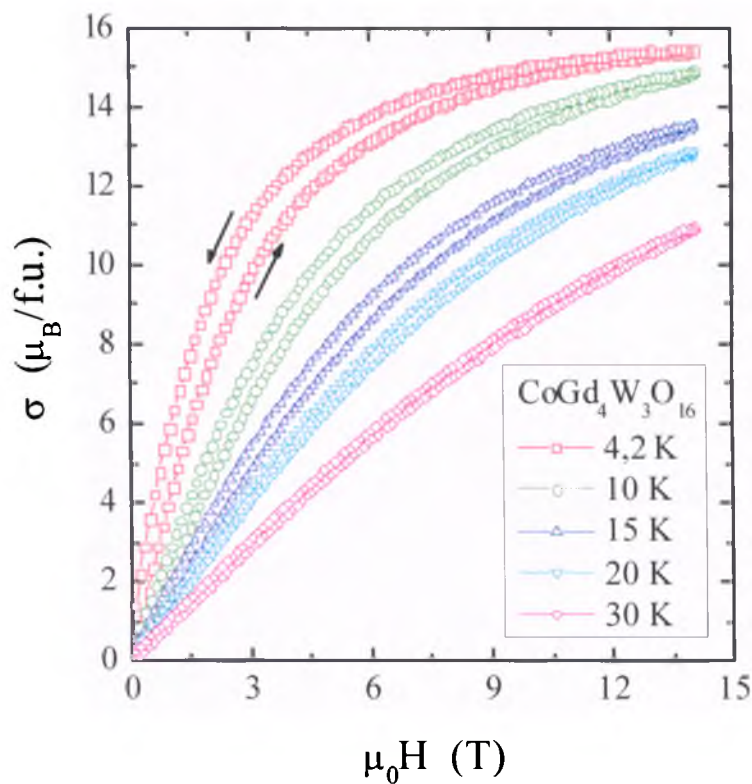
Rys. 76. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego  $\sigma(\mu_0 H)$  dla  $\text{CoEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  [54].



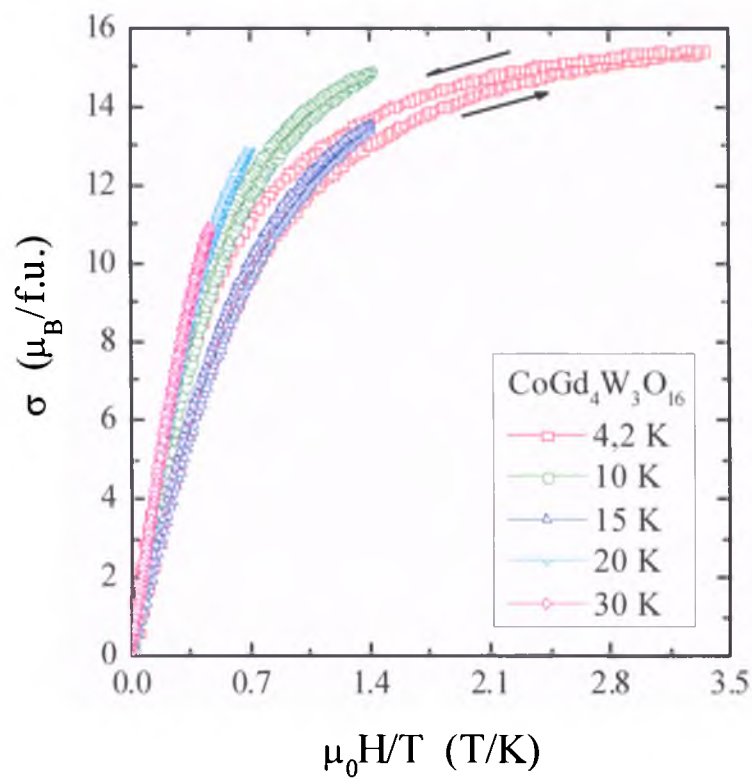
Rys. 77. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego podzielonego przez temperaturę  $\sigma(\mu_0 H/T)$  dla  $\text{CoEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ .



Rys. 78. Namagnesowanie w funkcji temperatury  $\sigma(T)$  w polu magnetycznym  $\mu_0 H=1,0$  T dla  $\text{CoEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  i  $\text{CoGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  [54].



Rys. 79. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego  $\sigma(\mu_0 H)$  dla  $\text{CoGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  [54].



Rys. 80. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego podzielonego przez temperaturę  $\sigma(\mu_0 H/T)$  dla  $\text{CoGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ .



Wolframian  $\text{CoGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  wykazuje hiperboliczną zależność  $\sigma(T)$ , typową dla paramagnetyka (rys. 78), stan bliski nasyceniu magnetycznemu w temperaturze 4,2 K i w polu magnetycznym 14 T (rys. 79) oraz izotermy magnetyczne bliskie ułożenia się na jednej krzywej, charakterystyczne dla stanu superparamagnetycznego (rys. 80). Własności tego związku są zbliżone do własności wolframianu  $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  (rys. 68-70) z wyjątkiem drastycznej redukcji momentu magnetycznego, który wynosi  $15,5 \mu_B/\text{f.u.}$  w porównaniu do wartości  $26,3 \mu_B/\text{f.u.}$  dla  $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  w temperaturze 4,2 K i w polu magnetycznym 14 T, pomimo iż oba te związki są magnetycznie nieuporządkowane. Efektywne momenty magnetyczne wyliczone ze wzoru  $\mu_{\text{eff}} = 2.83\sqrt{MC_\sigma}$ , gdzie  $M$  jest masą molową a  $C_\sigma$  jest stałą Curie wynoszą  $15,51 \mu_B/\text{f.u.}$  dla  $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  (tabela 3) i  $16,21 \mu_B/\text{f.u.}$  dla  $\text{CoGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  (tabela 4). Są one prawie w doskonałej zgodności z ich liczbami magnetonowymi, wyliczonymi ze wzoru  $p_{\text{eff}} = \sqrt{p_{\text{Co}}^2 + 4p_{\text{Gd}}^2}$ , gdzie  $p$  wyraża wzór (6), które wynoszą odpowiednio 15,87 i 16,34 [54]. Oznacza to, że jony magnetyczne  $\text{Gd}^{3+}$  i  $\text{Co}^{2+}$  są obecne w próbce i namagnesowanie nasycenia w przypadku  $\text{CoGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  wyższe niż  $26,3 \mu_B/\text{f.u.}$  jest oczekiwane w polach o wartości powyżej 14 T.

Anomalnie duże zaniżenie momentu magnetycznego w  $\text{CoGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  może sugerować antyrównoległą orientację momentów magnetycznych jonów  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Gd}^{3+}$  w cząsteczce o objętości  $0,93687 \text{ nm}^3$  [39], która jest wywołana anizotropią jednoosiową [37]. Takie cząsteczki mogą stanowić jednodomenowe ferrimagnetyczne nanocząstki, które dają tylko odpowiedź paramagnetyczną na przyłożone zewnętrzne pole magnetyczne. Główną przyczyną pola anizotropii może być sprzężenie spin-orbita i anizotropowy rozkład gęstości elektronowej. W wielu wyżej opisanych wolframianach izotermy magnetyczne mają kształt opisany funkcją Brillouina (por. rys. 9) i przebieg typowy dla stanu paramagnetycznego. Poniżej 30 K izotermy te są pętlami histerezy bez pola koercji i remanencji. Ich pojawienie się jest charakterystyczne dla

superparamagnetyka, w którym fluktuacje wektora namagnesowania wzdłuż kierunku łatwego są zablokowane. Innymi słowy pętla histerezy jest konsekwencją trwałego namagnesowania jednodomenowej cząstki i temperatura, w której ten stan się pojawia nazywa się temperaturą blokowania ( $T_B$ ) [32]. Ponieważ badane wolframiany były otrzymane w postaci proszkowej o rozmiarach cząstek rzędu mikronów, dlatego cząstki te mogą być traktowane jako cząstki jednodomenowe superparamagnetyczne z trwałym namagnesowaniem poniżej  $T_B$ . W tym przypadku  $T_B \sim 30$  K może być równoważna definicji temperatury blokowania będącej temperaturą, w której pętla histerezy zanika.

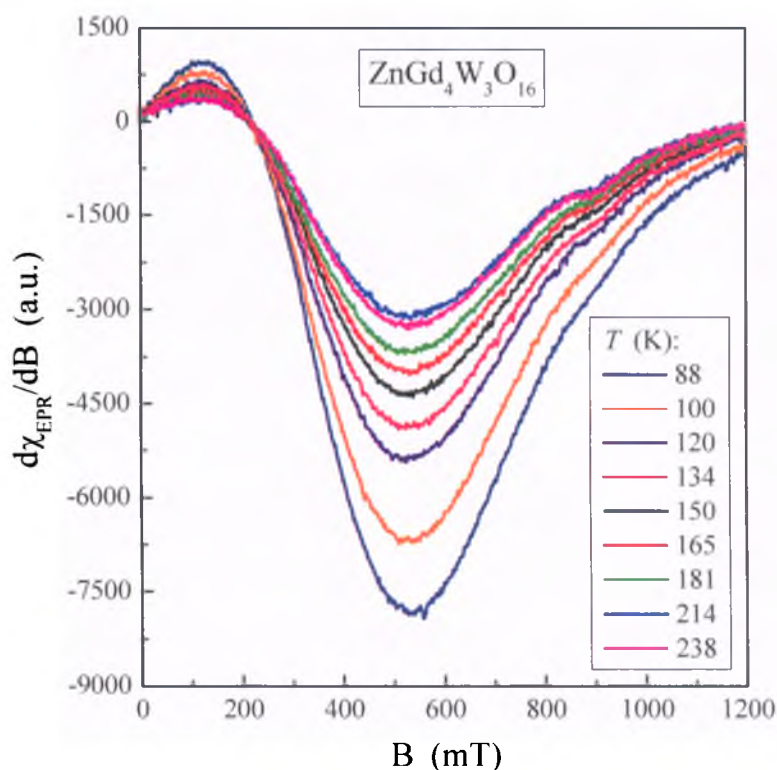
### 5.5. Rezonans paramagnetyczny.

Badania elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) zostały wykonane w dwóch wolframianach  $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  i  $\text{CoGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  mających ten sam jon  $\text{RE}^{3+}$ , którego magnetyzm pochodzi wyłącznie od spinu oraz różniących się rodzajem pierwiastka  $3d$ ; w pierwszym przypadku diamagnetycznego Zn, a w drugim – magnetycznego Co. Widma EPR, tj. amplitudy sygnału EPR  $d\chi_{\text{EPR}}/dB$  rejestrowano w polach magnetycznych do 1200 mT oraz w przedziale temperatur 4,5 – 238 K. Szerokości linii rezonansowych  $\Delta B$  oraz podatności spinowe, wyliczone jako całki podwójne widm  $DI$  zdejmowano w funkcji temperatury. Dla związku  $\text{CoGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  wykonano symulację amplitudy sygnału EPR  $d\chi_{\text{EPR}}/dB$  w funkcji pola magnetycznego  $B$  w temperaturze 5,6 K dla jonu  $\text{Co}^{2+}$  o spinie  $S=3/2$ , którego parametry krystaliczne tesseralne:  $B_0^2=0,055$ ,  $B_0^4=0,060$  oraz szerokość linii:  $\Delta B=23$  mT.

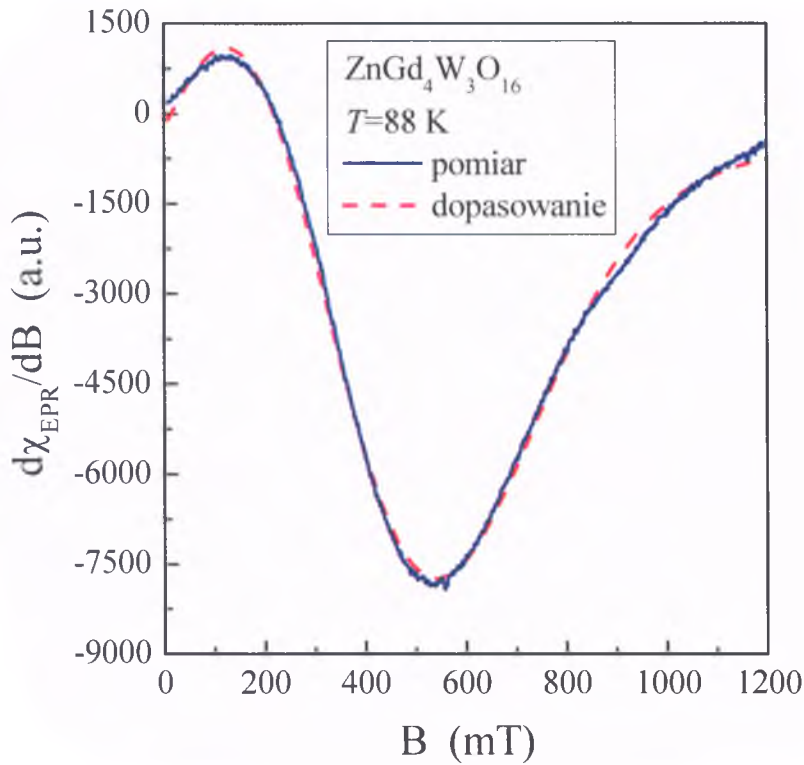
#### 5.5.1. $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ .

Widmo EPR wolframianu  $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ , linia rezonansowa wraz z jej dopasowaniem w 88 K oraz szerokość linii i podatność spinowa przedstawione

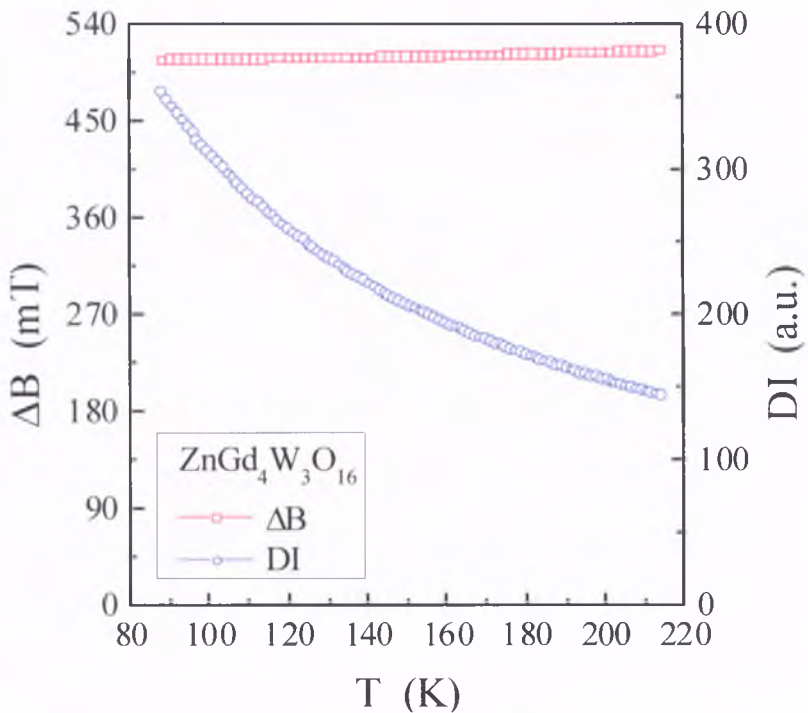
są na rys. 81-83. Widmo EPR pokazuje odchylenie od czystej linii Lorentza (rys. 81) spowodowanego znaczącym przyczynkiem oddziaływań dipol-dipol pomiędzy jonami gadolinu. Linie rezonansową w 88 K dopasowano liniami Gaussa i Lorentza w proporcji 0,8/0,2. Zgodność jest zadowalająca (rys. 82). Prawie stała zależność temperaturowa szerokości linii rezonansowej  $\Delta B(T)$  oraz wzrost podatności spinowej ze zmniejszaniem się temperatury  $DI(T)$  przedstawione na rys. 83 wskazują, że pojedyncze cząstki jednodomenowe z fluktuującym wektorem namagnesowania pomiędzy kierunkami łatwego magnesowania nie oddziałują. Oznacza to, że w stanie superparamagnetycznym, tj. poniżej temperatury blokowania  $T_B=30$  K wektor namagnesowania w jednodomenowej cząstce jest stabilny, jak również nie obserwuje się oddziaływań między domenami.



Rys. 81. Amplituda sygnału EPR  $d\chi_{\text{EPR}}/dB$  w funkcji pola magnetycznego  $B$  w przedziale temperatur 88-238 K dla  $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  [54].



Rys. 82. Amplituda sygnału EPR  $d\chi_{\text{EPR}}/dB$  w funkcji pola magnetycznego  $B$  w temperaturze 88 K dla  $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ . Dopasowanie liniami Gaussa (G) i Lorentza (L):  $0.8G + 0.2L$ .

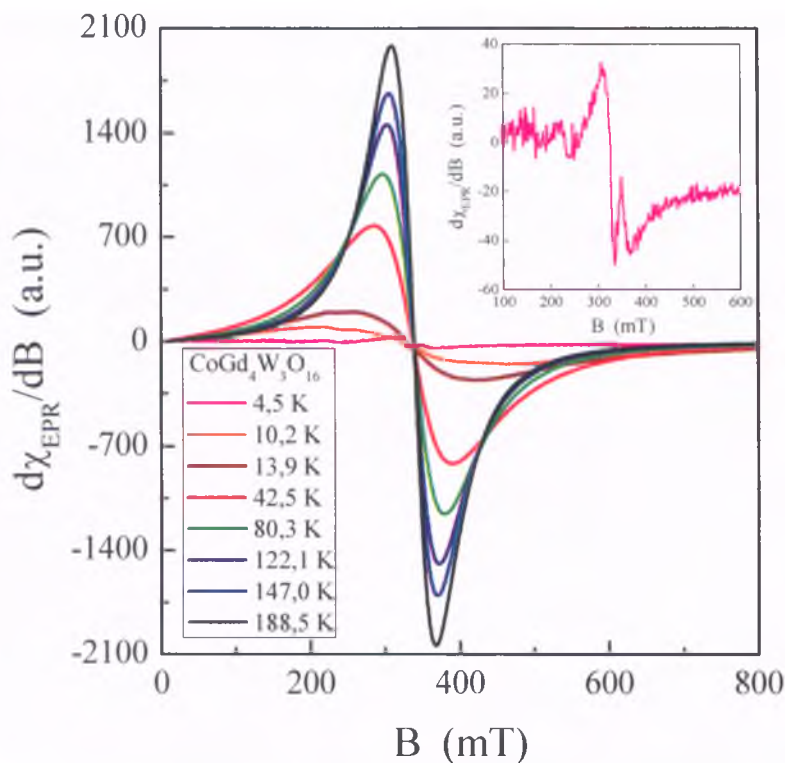


Rys. 83. Szerokość linii EPR  $\Delta B$  i podatność spinowa  $DI$  w funkcji temperatury  $T$  dla  $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  [54].

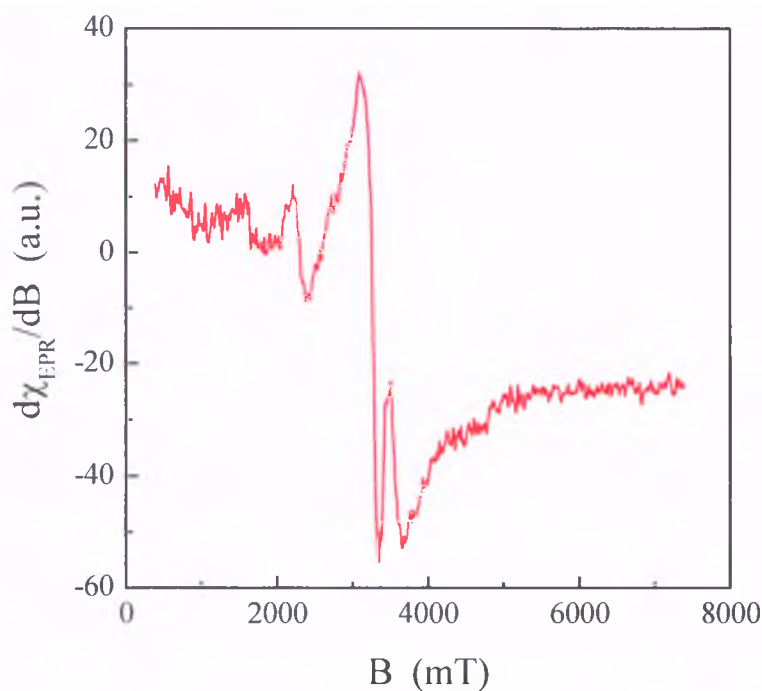
### 5.5.2. $\text{CoGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ .

Widmo EPR wolframianu  $\text{CoGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ , symulacja linii rezonansowej w 5,6 K dla jonu  $\text{Co}^{2+}$  oraz szerokość linii i podatność spinowa przedstawione są na rys. 84-86. Widmo EPR pokazuje pojedynczą linię Lorentza w przedziale temperatur 10,2-188,5 K (rys. 84). Wstawka na rys. 84 przedstawia linię pochodzącą od jonu  $\text{Co}^{2+}$  zarejestrowaną w temperaturze 4,5 K, która ma wyraźnie trzy składowe sugerujące wartość spinu  $S=3/2$  jonu  $\text{Co}^{2+}$ . Symulacja komputerowa wykonana przy pomocy programu komputerowego EPR-NMR [49] w temperaturze 5,6 K dla jonu  $\text{Co}^{2+}$  ze spinem  $S=3/2$  (rys. 85) dała wartość  $\Delta B=23$  mT, potwierdzając zgodność teorii z eksperymentem. Ze zmniejszaniem się temperatury szerokość rezonansowa linii  $\Delta B$  poszerza się, a następnie gwałtownie rośnie przy zbliżaniu się do charakterystycznej temperatury  $T_0=23$  K, podczas gdy podatność spinowa  $DI$  osiąga maksimum w  $T_0$ , a poniżej tej temperatury  $DI$  gwałtownie spada nie osiągając wartości zero (rys. 86). Przeciwnie zachowanie zaobserwowano w antyferromagnetycznym szeregu spinelowym  $\text{ZnCr}_{2-x}\text{In}_x\text{Se}_4$ , którego temperatura Néela  $T_N=20$  K [59]. Oznacza to, że w przypadku wolframianu  $\text{CoGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  temperatura uporządkowania magnetycznego jest daleko poniżej 4,5 K. Warto podkreślić, że temperatura  $T_0$  dobrze koreluje z temperaturą blokowania  $T_B$ .

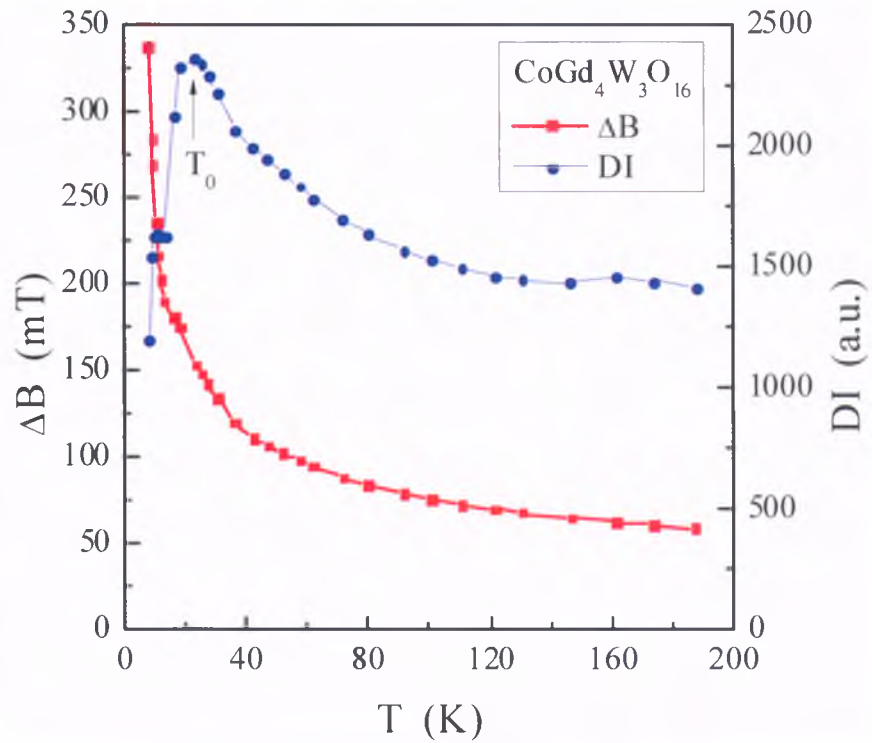
Opisane wyżej temperaturowe zależności  $\Delta B(T)$  i  $DI(T)$  jak również ujemna wartość paramagnetycznej temperatury Curie-Weissa  $\theta=-0,9$  K (tabela 4) dla  $\text{CoGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  są charakterystyczne dla zjawisk krytycznych podczas osiągania uporządkowania antyferromagnetycznego. Małe natężenie widma rezonansowego w temperaturze 4,5 K (wstawka w rys. 84) także wskazuje na porządek antyferromagnetyczny. Powyższe wyniki sugerują, że w temperaturze  $T_0$  dwuwymiarowa antyferromagnetyczna korelacja pomiędzy płaszczyznami zawierającymi jednodomenowe cząstki z jonami  $\text{Gd}^{3+}$  i  $\text{Co}^{2+}$  może mieć miejsce.



Rys. 84. Amplituda sygnału EPR  $d\chi_{\text{EPR}}/dB$  w funkcji pola magnetycznego  $B$  w przedziale temperatur 4,5-188,5 K dla  $\text{CoGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ . We wstawce powiększona krzywa rezonansowa w temperaturze 4,5 K [54].



Rys. 85. Symulacja amplitudy sygnału EPR  $d\chi_{\text{EPR}}/dB$  w funkcji pola magnetycznego  $B$  w temperaturze 5,6 K dla jonu  $\text{Co}^{2+}$  o spinie  $S=3/2$ . Parametry krystaliczne tesseralne:  $B_0^2=0,055$ ,  $B_0^4=0,060$ . Szerokość linii:  $\Delta B=23$  mT.



Rys. 86. Szerokość linii EPR  $\Delta B$  i podatność spinowa  $DI$  w funkcji temperatury  $T$  dla  $\text{CoGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ .  $T_0$  jest temperaturą charakterystyczną podatności spinowej  $DI$  [54].

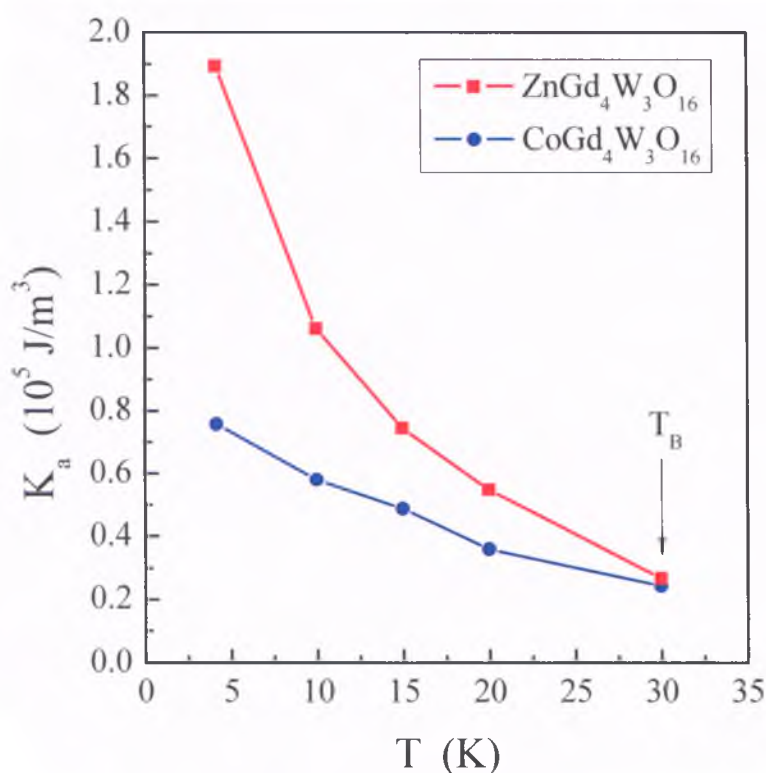
## 6. Wyniki obliczeń.

Obliczenia w wybranych wolframianach obejmują szacowanie energii anizotropii poprzez scałkowanie powierzchni pętli histerezy w  $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  i  $\text{CoGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  oraz wyznaczanie czynnika Landégo przy pomocy funkcji Brillouina w  $\text{RE}_2\text{WO}_6$  ( $\text{RE}=\text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ),  $\text{Co}_2\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{14}$ ,  $\text{ZnRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  ( $\text{RE}=\text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ) i  $\text{CoRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  ( $\text{RE}=\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ).

### 6.1. Energia anizotropii związków $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ i $\text{CoGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ .

Wyniki obliczeń energii anizotropii związków  $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  i  $\text{CoGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  przedstawione są na rys. 87. Energia anizotropii  $K_a$  zdefiniowana jako 1/8 powierzchni pętli histerezy niezależnie od jej kształtu [37] maleje ze wzrostem temperatury dla obu wolframianów. Podobnie jest w przypadku innych

wolframianów posiadających pętle histerezy [50, 53, 54, 57]. Mniejsze wartości  $K_a$  dla  $\text{CoGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  w porównaniu do wartości  $K_a$  dla  $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  mogą być wynikiem oddziaływań pomiędzy momentami magnetycznymi jonów  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Gd}^{3+}$  w cząsteczce, prowadzących do redukcji wypadkowego momentu magnetycznego obserwowanego doświadczalnie. Warto zaznaczyć, że obecność jonów  $\text{Co}^{2+}$  silnie osłabia pole anizotropii oraz że wartości  $K_a$  są porównywalne w temperaturze blokowania  $T_B$  dla obu wolframianów.



Rys. 87. Energia anizotropii  $K_a$  w funkcji temperatury  $T$  dla  $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  i  $\text{CoGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ .  $T_B$  jest temperaturą blokowania [54].

## 6.2. Wyznaczanie czynnika Landégo funkcją Brillouina.

Kształt izoterm magnetycznych oraz pętle histerezy większości badanych wolframianów pokazują zachowanie podobne do superparamagnetyka. Najszerszą pętlę histerezy obserwuje się dla  $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ , którego jony  $\text{Gd}^{3+}$  dają tylko wkład spinowy do momentu magnetycznego. Zwykle



superparamagnetyzmowi towarzyszy nasycenie o wysokiej wartości momentu magnetycznego. Odchylenia od tych własności obserwowane dla pozostałych wolframianów mogą być spowodowane większym wkładem orbitalnym do wypadkowego momentu magnetycznego. Szczególnie dotyczy to wolframianu  $\text{ZnEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  ujawniającego silną emisję ( $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ ) światła czerwonego przy wzbudzeniu falą o długości  $\lambda=394$  nm, podczas gdy dla czystego jonu europu takiej emisji się nie obserwuje [60]. Wynika to stąd, że w przypadku samaru i europu szerokości multipletów są porównywalne z energią termiczną  $kT$  [34-36]. Jednak wpływ ładunku elektrycznego stowarzyszonego z otaczającymi je ligandami może znieść degenerację indywidualnych stanów, wytworzoną przez sprzężenie spin-orbita, o rząd  $100\text{ cm}^{-1}$ , która jest nie do zaniedbania [36]. Dopasowania funkcją Brillouina wykonano na krzywych pierwotnego magnesowania.

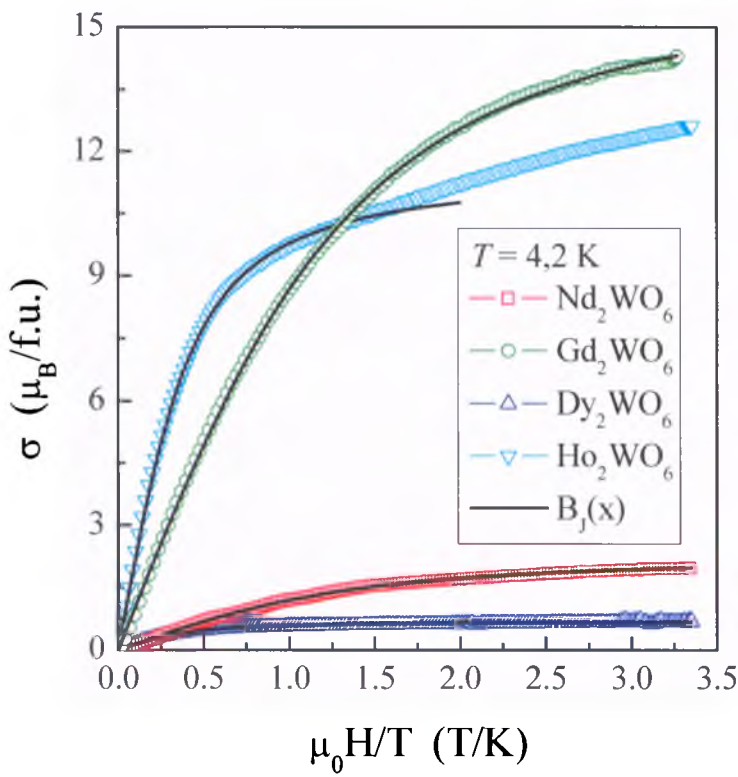
#### 6.2.1. $\text{RE}_2\text{WO}_6$ (RE=Nd, Gd, Dy, Ho).

Wyniki dopasowań funkcji Brillouina  $B_J(x)$  (gdzie  $x=g_{\text{fit}}J\mu_B H/kT$ ) do danych doświadczalnych namagnesowania wolframianów  $\text{RE}_2\text{WO}_6$  (RE=Nd, Gd, Dy, Ho) w polach magnetycznych do 14 T i w temperaturze 4,2 K przedstawione są w tabeli 5 i na rys. 88 [50]. Zgodność jest zadowalająca, ponieważ czynnik zbieżności  $R^2$  wynosi ponad 99 %. Wartości liczby kwantowej  $J$  zostały przyjęte takie, jakie mają jony ziemi rzadkiej Nd, Gd, Dy i Ho w stanie czystym, ponieważ efektywne momenty magnetyczne badanych wolframianów (tabela 2) odpowiadają efektywnym liczbom magnetonów Bohra tych pierwiastków (tabela 1).

Wartości  $g_{\text{fit}}$  są nieco mniejsze w porównaniu do wartości  $g$  dla swobodnego jonu RE (tabela 1) i są także dużo mniejsze dla wolframianu zawierającego jony  $\text{Gd}^{3+}$ , które posiadają tylko moment spinowy. Oznacza to znaczący wzrost przyczynku orbitalnego do momentu magnetycznego badanych wolframianów.

Tabela 5. Parametry funkcji Brillouina dla związków  $\text{RE}_2\text{WO}_6$  (gdzie  $\text{RE} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}$  i  $\text{Ho}$ ).  $J$  jest liczbą kwantową wypadkowego momentu pędu jonu  $\text{RE}$  [35],  $\sigma_0$  jest namagnesowaniem dla największej wartości  $\mu_0 H/T$ ,  $g_{\text{fit}}$  jest czynnikiem Landégo wynikającym z dopasowania i  $R^2$  jest współczynnikiem zbieżności.

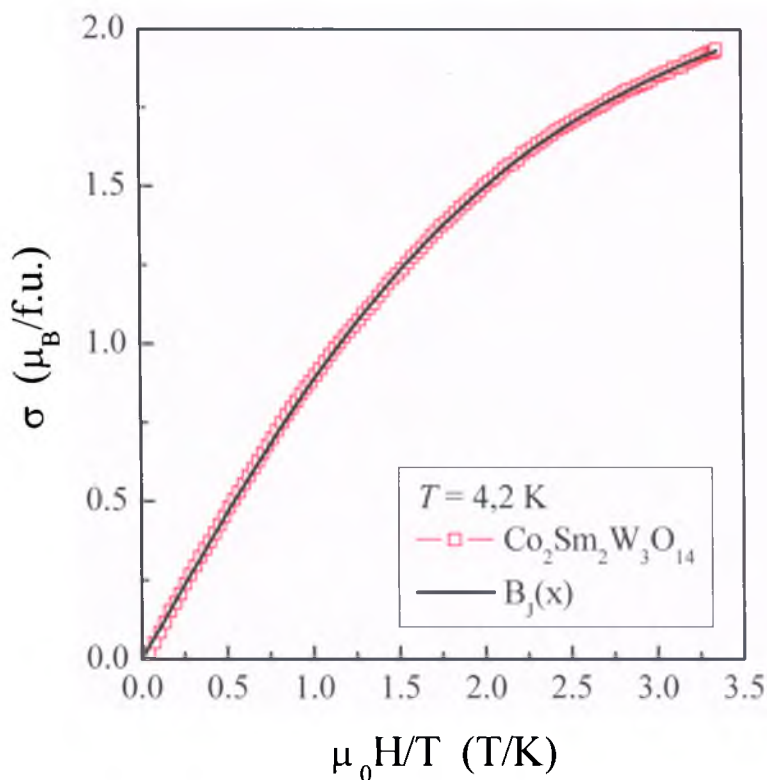
Związek	$J$	$\sigma_0$ ( $\mu_B/\text{f.u.}$ )	$g_{\text{fit}}$	$R^2$ (%)
$\text{Nd}_2\text{WO}_6$	9/2	2,197	0,53	99,92
$\text{Gd}_2\text{WO}_6$	7/2	15,72	0,65	99,98
$\text{Dy}_2\text{WO}_6$	15/2	0,669	1,08	99,33
$\text{Ho}_2\text{WO}_6$	8	11,287	0,98	99,98



Rys. 88. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego podzielonego przez temperaturę  $\sigma(\mu_0 H/T)$  dla  $\text{RE}_2\text{WO}_6$  (gdzie  $\text{RE} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}$  i  $\text{Ho}$ ). Linia ciągła  $B_J(x)$  jest funkcją Brillouina, gdzie  $x = g_{\text{fit}} J \mu_B H/kT$  [50].

6.2.2.  $\text{Co}_2\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{14}$ .

Wyniki dopasowań funkcji Brillouina  $B_J(x)$  (gdzie  $x=g_{\text{fit}}J\mu_B H/kT$ ) do danych doświadczalnych namagnesowania wolframianu  $\text{Co}_2\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{14}$  w polach magnetycznych do 14 T i w temperaturze 4,2 K przedstawione są na rys. 89 [50]. Parametry funkcji Brillouina wynoszą:  $\sigma_0=2,448 \mu_B/\text{f.u.}$ ,  $J=4$  i  $g_{\text{fit}}=0,34$ . Współczynnik zbieżności o wartości  $R^2=99,99 \%$  uzyskano dla maksymalnej wartości liczby kwantowej wypadkowego momentu pędu  $J=4$ , stosownie do reguły dodawania wektorów momentów pędu  $\mathbf{J}_1$  i  $\mathbf{J}_2$  [61]. Może się ona zmieniać od sumy wielkości  $\mathbf{J}_1+\mathbf{J}_2$  (równoległe ułożenie wektorów) do różnicy wielkości  $|\mathbf{J}_1-\mathbf{J}_2|$  (antyrownoległe ułożenia wektorów). Jeśli przyjmiemy, że liczba kwantowa efektywnego momentu pędu jonów  $\text{Sm}^{3+}$   $J_1=5/2$  [35], a liczba kwantowa efektywnego spinu jonów  $\text{Co}^{2+}$   $J_2=3/2$  [35], to szukana wartość  $J$  spełnia nierówność:  $1 \leq J \leq 4$ .



Rys. 89. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego podzielonego przez temperaturę  $\sigma(\mu_0 H/T)$  dla  $\text{Co}_2\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{14}$ . Linia ciągła  $B_J(x)$  jest funkcją Brillouina, gdzie  $x=g_{\text{fit}}J\mu_B H/kT$  [53].

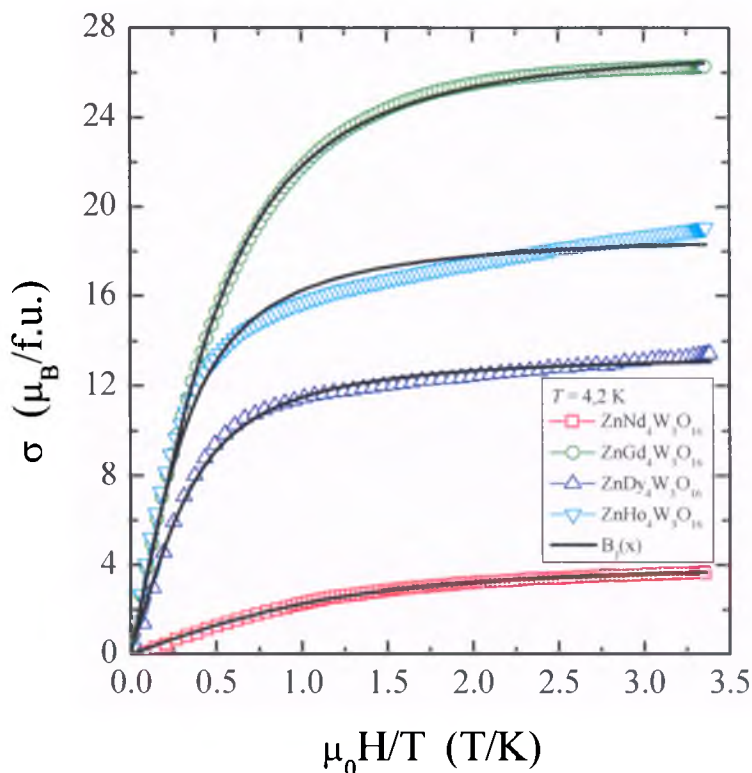
Z rysunku 89 widać, że dopasowanie funkcji Brillouina do danych doświadczalnych namagnesowania jest prawie idealne. Sugeruje to, że odpowiedź próbki na przyłożone pole magnetyczne jest wyłącznie paramagnetyczna [62]. Wartość czynnika  $g_{fit}=0,34$  jest nieco większa w porównaniu do wartości teoretycznej dla swobodnego jonu samaru, dla którego  $g=2/7$  [35]. Oznacza to, że obecność jonów pierwiastka przejściowego  $3d (Co^{2+})$  zmniejsza przyczynek orbitalny do wypadkowego momentu pędu pochodzący od pierwiastka ziemi rzadkiej.

6.2.3.  $ZnRE_4W_3O_{16}$  (RE=Nd, Gd, Dy, Ho).

Wyniki dopasowań funkcji Brillouina  $B_J(x)$  (gdzie  $x=g_{fit}J\mu_B H/kT$ ) do danych doświadczalnych namagnesowania wolframianów  $ZnRE_4W_3O_{16}$  (RE=Nd, Gd, Dy, Ho) w polach magnetycznych do 14 T i w temperaturze 4,2 K przedstawione są w tabeli 6 i na rys. 90 [54]. Zgodność jest zadowalająca, za wyjątkiem  $ZnHo_4W_3O_{16}$ , dla którego czynnik zbieżności  $R^2$  jest poniżej 99 %. Wartość liczby kwantowej  $J$  została przyjęta taką, jaką mają jony ziemi rzadkiej Nd, Gd, Dy i Ho w stanie czystym, ponieważ efektywne momenty magnetyczne badanych wolframianów (tabela 3) odpowiadają efektywnym liczbom magnetonów Bohra tych pierwiastków (tabela 1).

Tabela 6. Parametry funkcji Brillouina dla związków  $ZnRE_4W_3O_{16}$  (RE=Nd, Gd, Dy, Ho).  $J$  jest liczbą kwantową wypadkowego momentu pędu jonu RE [35],  $\sigma_0$  jest namagnesowaniem dla największej wartości  $\mu_0 H/T$ ,  $g_{fit}$  jest czynnikiem Landégo wynikającym z dopasowania i  $R^2$  jest współczynnikiem zbieżności [54].

Związek	J	$\sigma_0$ ( $\mu_B/f.u.$ )	$g_{fit}$	$R^2$ (%)
$ZnNd_4W_3O_{16}$	8/11	4,03	0,55	99,87
$ZnGd_4W_3O_{16}$	2	26,80	1,38	99,95
$ZnDy_4W_3O_{16}$	4/3	13,26	1,03	99,26
$ZnHo_4W_3O_{16}$	5/4	18,56	1,03	98,36



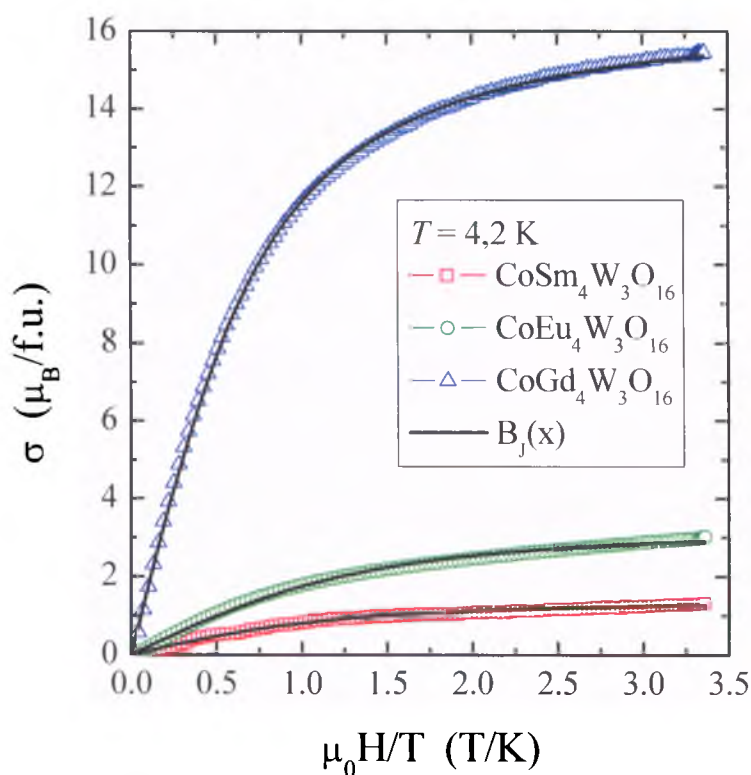
Rys. 90. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego podzielonego przez temperaturę  $\sigma(\mu_0 H/T)$  dla  $\text{ZnRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  (RE=Nd, Gd, Dy, Ho). Linia ciągła  $B_J(x)$  jest funkcją Brillouina, gdzie  $x=g_{\text{fit}}J\mu_B H/kT$  [54].

Z tabeli 6 wynika, że wszystkie badane wolframiany mają wartość czynnika  $g_{\text{fit}}$  mniejszą w porównaniu z wartościami czynnika  $g$  odpowiadających im jonów  $\text{RE}^{3+}$  w stanie czystym (tabela 1). Oznacza to zwiększenie przyczynku orbitalnego do momentu magnetycznego badanych wolframianów, jednak w nieco mniejszym zakresie niż w przypadku wolframianów  $\text{RE}_2\text{WO}_6$ .

#### 6.2.4. $\text{CoRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ (RE=Sm, Eu, Gd).

Wyniki dopasowań funkcji Brillouina  $B_J(x)$  (gdzie  $x=g_{\text{fit}}J\mu_B H/kT$ ) do danych doświadczalnych namagnesowania wolframianów  $\text{CoRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  (RE=Sm, Eu, Gd) w polach magnetycznych do 14 T i w temperaturze 4,2 K

przedstawione są w tabeli 7 i na rys. 91 [54]. Zgodność jest dobra, ponieważ czynnik zbieżności  $R^2$  wynosi ponad 99 %. Z uwagi na regułę dodawania wektorów momentu pędu  $J_1$  i  $J_2$  [61], najlepszą zbieżność uzyskano dla maksymalnej wartości liczby kwantowej wypadkowego momentu pędu. Może się ona zmieniać od sumy wielkości  $J_1+J_2$  (równoległe ułożenie wektorów) do różnicy wielkości  $|J_1-J_2|$  (antyrównoległe ułożenia wektorów). Jeśli przyjmiemy, że liczby kwantowe efektywnego momentu pędu wynoszą:  $J_1=5/2$  dla  $\text{Sm}^{3+}$  [35],  $J_1=0$  dla  $\text{Eu}^{3+}$  [35] i  $J_1=7/2$  dla  $\text{Gd}^{3+}$  [35], a liczba kwantowa efektywnego spinu jonów  $\text{Co}^{2+}$   $J_2=3/2$  [35] dla wszystkich wolframianów jest taka sama, to szukana wartość  $J$  spełnia nierówności:  $1 \leq J \leq 4$  dla  $\text{CoSm}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ ,  $J=3/2$  dla  $\text{CoEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  oraz  $2 \leq J \leq 5$  dla  $\text{CoGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ . W tabeli 7 podano maksymalne wartości  $J$  wzięte do obliczeń.



Rys. 91. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego podzielonego przez temperaturę  $\sigma(\mu_0 H/T)$  dla  $\text{CoRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  (RE=Sm, Eu, Gd). Linia ciągła  $B_J(x)$  jest funkcją Brillouina, gdzie  $x=g_{\text{fit}}J\mu_B H/kT$  [54].

Tabela 7. Parametry funkcji Brillouina dla związków  $\text{CoRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  ( $\text{RE}=\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ).  $J$  jest liczbą kwantową wypadkowego momentu pędu jonu  $\text{RE}^{3+}$  i  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\sigma_0$  jest namagnesowaniem dla największej wartości  $\mu_0 H/T$ ,  $g_{\text{fit}}$  jest czynnikiem Landégo wynikającym z dopasowania i  $R^2$  jest współczynnikiem zbieżności [54].

Związek	$J$	$\sigma_0$ ( $\mu_B/\text{f.u.}$ )	$g_{\text{fit}}$	$R^2$ (%)
$\text{CoSm}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$	4	1,38	0,66	99,16
$\text{CoEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$	3/2	3,03	1,20	99,38
$\text{CoGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$	5	15,95	0,81	99,94

Z tabeli 7 wynika, że wszystkie badane wolframiany mają wartość czynnika  $g_{\text{fit}}$  mniejszą w porównaniu z wartościami czynnika  $g$  odpowiadających im jonów  $\text{RE}^{3+}$  w stanie czystym (tabela 1), z wyjątkiem wolframianu  $\text{CoEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ , dla którego  $g_{\text{fit}}$  jest bliskie wartości czynnika  $g=4/3$  [35] dla jonu kobaltu w stanie czystym. Oznacza to zwiększenie przyczynku orbitalnego do momentu magnetycznego w przypadku wolframianów  $\text{CoSm}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  i  $\text{CoGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  oraz jego zmniejszenie dla  $\text{CoEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ .

## 7. Dyskusja.

Zainteresowanie związkami na bazie wolframu i ziemi rzadkiej jest związane z potencjalnymi możliwościami ich zastosowań w produkcji diod elektroluminescencyjnych oraz laserów krystalicznych wzbudzanych diodą świecącą. Z tego też powodu badania spektroskopowe i rezonansowe zostały w tych związkach przeprowadzone w szerokim zakresie. Głównym zaś celem niniejszej rozprawy doktorskiej było poznanie i zbadanie przede wszystkim własności magnetycznych w wybranych wolframianach, takich jak:  $\text{RE}_2\text{WO}_6$  ( $\text{RE}=\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ ),  $\text{Co}_2\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{14}$ ,  $\text{ZnRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  ( $\text{RE}=\text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ) i  $\text{CoRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  ( $\text{RE}=\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ) pod kątem zwiększania liczby ligandów w cząsteczce i wprowadzania obok pierwiastka magnetycznego RE również pierwiastka metalu przejściowego  $3d$ . W moich badaniach

pierwiastkiem tym był kobalt ze względu na to, że wnosi on również wkład orbitalny do całkowitego momentu magnetycznego próbki.

Badania magnetyczne zostały poszerzone o badania własności elektrycznych w  $\text{RE}_2\text{WO}_6$  ( $\text{RE}=\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ) z uwagi na stosunkowo małą liczbę ligandów oraz o badania elektronowego rezonansu paramagnetycznego w  $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  i  $\text{CoGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ . W tym drugim przypadku było to podyktowane koniecznością określenia stanu spinowego jonu kobaltu potrzebnego do oszacowania czynnika Landégo, na podstawie którego wnioskowano o sprzężeniu spin-orbita. Badania własności elektrycznych ujawniły, że wolframiany są izolatorami aż do temperatury 500 K. Wykazują też szczątkowe przewodnictwo elektryczne typu- $n$ , którego współczynnik Seebecka  $S$  zwiększa swoją ujemną wartość ze wzrostem liczby atomowej pierwiastka RE. Badania elektryczne sugerują więc, że w strukturze krystalicznej wolframianów mogą pojawić się nieliczne wakancje tlenowe grające rolę podwójnych donorów. Brak swobodnych nośników prądu elektrycznego wskazuje na istnienie wyłącznie momentów magnetycznych zlokalizowanych na jonach magnetycznych  $\text{RE}^{3+}$  i  $\text{Co}^{2+}$ . Dodatkowo powłoki  $4f$  pierwiastków RE są ekranowane przez powłoki elektronów walencyjnych, które utrudniają oddziaływania magnetyczne między ich momentami magnetycznymi.

### 7.1. Sprzężenie spin-orbita.

Jak już wspomniano w rozdziale 2.4 sprzężenie spin-orbita pomiędzy spinowym a orbitalnym momentem pędu tego samego elektronu ma naturę magnetyczną i siła tego sprzężenia rośnie ze wzrostem liczby atomowej pierwiastka, ponieważ ładunek jądra wzrasta [36]. Dlatego w związkach zawierających jony metali ziem rzadkich należy spodziewać się dużego przyczynku orbitalnego do wypadkowego momentu magnetycznego, ponieważ już swobodne jony RE mają wartości czynnika Landégo znacznie różniące się od 2, z wyjątkiem gadolinu (por. tabela 1 [35]). Dodatkowo na sprzężenie spin-



orbita ma wpływ rozkład ładunku elektrycznego stowarzyszonego z otaczającymi je ligandami [36]. Dlatego oszacowane wartości czynnika Landégo wynikające z dopasowania  $g_{\text{fit}}$  są z reguły większe dla  $\text{ZnRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  ( $\text{RE}=\text{Nd, Gd, Dy, Ho}$ ) niż dla  $\text{RE}_2\text{WO}_6$  ( $\text{RE}=\text{Nd, Gd, Dy, Ho}$ ) (por. tabele 5 i 6), ale jednocześnie dla obu związków są mniejsze od wartości czynnika Landégo  $g$  dla swobodnych jonów RE (tabela 1). Ten fakt wydaje się być głównym powodem pojawienia się stanu superparamagnetycznego w  $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  i jego braku w  $\text{Gd}_2\text{WO}_6$ .

Obecność  $\text{Co}^{2+}$ , jonu pierwiastka przejściowego  $3d$  wpływa dodatkowo na wartość czynnika rozszczepienia spektroskopowego. Największy jego wpływ obserwuje się w  $\text{CoEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ , dla którego  $g_{\text{fit}}=1,20$  (tabela 7) jest bliskie wartości czynnika  $g=4/3$  [35] dla jonu kobaltu w stanie czystym. W przypadku  $\text{CoGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$   $g_{\text{fit}}=0,81$  (tabela 7) jest znacznie mniejsze od  $g_{\text{fit}}=1,38$  (tabela 6) dla  $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ , ale jest też większe od  $g_{\text{fit}}=0,65$  (tabela 5) dla  $\text{Gd}_2\text{WO}_6$ . Dlatego też słaby superparamagnetyzm jest widoczny w  $\text{CoGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  (rys. 80). Obecność dwóch jonów kobaltu w molekułe wpływa jeszcze silniej na wzrost wartości czynnika Landégo. Dla  $\text{Co}_2\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{14}$   $g_{\text{fit}}=0,34$ , podczas gdy dla swobodnego jonu samaru  $g=2/7$  (tabela 1).

## 7.2. Anizotropia magnetokrystaliczna.

Lantanowce poniżej gadolinu w układzie okresowym mają  $g < 1$ , a powyżej  $g > 1$  (tabela 1) [35]. Prawidłowość ta występuje również dla  $\text{ZnRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  ( $\text{RE}=\text{Nd, Gd, Dy, Ho}$ ) (por. tabela 6). Odpowiednio kształt izoterm namagnesowania łatwo daje się opisać funkcją Brillouina w pierwszym przypadku i trudniej w drugim. Co więcej w tym ostatnim widać wyraźnie punkt przegięcia w okolicy 3 T. Podobny kształt mają również izotermy namagnesowania związków  $\text{RE}_2\text{WO}_6$  ( $\text{RE}=\text{Nd, Gd, Dy, Ho, Er}$ ). Fakt, że kształt taki obserwuje się w obszarze paramagnetycznym, dowodzi istnienia pola anizotropowego, którego energia oddziaływania maleje z temperaturą (por. rys.

87). Zatem wszystkie wolframiany zawierające jon  $\text{RE}^{3+}$  powyżej gadolinu w układzie okresowym wykazują anizotropowy kształt izoterm namagnesowania w temperaturze 4,2 K. W wyższych temperaturach kształt ten zanika i w temperaturze 60 K namagnesowanie jest liniową funkcją pola magnetycznego. Można sformułować wniosek, że główną przyczyną pojawienia się anizotropii magnetokrystalicznej w badanych wolframianach jest sprzężenie spin-orbita pochodzące od jonów ziemi rzadkiej.

### 7.3. Paramagnetyzm i superparamagnetyzm.

Paramagnetyzm charakteryzuje podatność magnetyczna  $\chi$ , która maleje ze wzrostem temperatury, a jej odwrotność  $\chi^{-1}(T)$  jest linią prostą. Wszystkie badane wolframiany typu  $\text{RE}_2\text{WO}_6$  ( $\text{RE}=\text{Nd, Gd, Dy i Ho}$ ),  $\text{ZnRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  ( $\text{RE}=\text{Nd, Gd, Dy, Ho}$ ) i  $\text{CoRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  ( $\text{RE}=\text{Eu i Gd}$ ) spełniają tę właściwość. Natomiast wolframiany  $\text{RE}_2\text{WO}_6$  ( $\text{RE}=\text{Sm i Eu}$ ) oraz  $\text{ZnRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  ( $\text{RE}=\text{Sm i Eu}$ ) nie dają odpowiedzi paramagnetycznej na przyłożone pole magnetyczne z uwagi na szerokość multipletów, która jest porównywalna z  $kT$ . Drugą ważną cechą paramagnetyka jest jego namagnesowanie  $\sigma(T)$  będące uśrednionym w czasie równoległym ustawieniem momentów magnetycznych względem nieustannie fluktuujących ich kierunków. W tym sensie momenty magnetyczne w paramagnetyku nie są ustalone [32]. W niskich temperaturach i w silnym polu magnetycznym namagnesowanie paramagnetyka wyraża się wzorem (7), tj.  $\sigma=\sigma_0 B_J(x)$ , gdzie  $B_J(x)$  jest funkcją Brillouina. Funkcja ta została wyprowadzona dla szerokich multipletów [35] spełniających nierówność [52]:

$$M_J g \mu_B H \ll kT \ll \Delta E_{J,J'}, \quad (17)$$

gdzie  $M_J$  jest magnetyczną liczbą kwantową,  $kT$  jest energią termiczną,  $\Delta E_{J,J'}$  jest szerokością energetyczną multipletu i  $M_J g \mu_B H$  jest energią potencjalną

momentu magnetycznego (dipola) w polu magnetycznym  $H$ . Namagnesowanie wszystkich badanych wolframianów z wyjątkiem  $\text{RE}_2\text{WO}_6$  ( $\text{RE}=\text{Sm}$  i  $\text{Eu}$ ) oraz  $\text{ZnEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  dało się opisać funkcją Brillouina (por. rys. 88-91). Oznacza to, że są one paramagnetykami.

Szczególnym przypadkiem wśród badanych wolframianów był związek  $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ , którego izotermy magnetyczne we współrzędnych  $\sigma(\mu_0 H/T)$  ułożyły się idealnie na jednej krzywej (rys. 70). Właściwość ta jest charakterystyczna dla superparamagnetyka składającego się z różnorodnych ferromagnetycznych domen, każda namagnesowana wzdłuż innego kierunku. W mikroskopowej skali momenty magnetyczne fluktuują, ale odwrócenie kierunku wektora namagnesowania domeny wymaga energii potrzebnej do pokonania pola anizotropii, tym mniejszej im mniejszy jest rozmiar cząstki. Dlatego każda magnetycznie uporządkowana struktura może ujawnić fluktuacje superparamagnetyczne jeśli zostanie podzielona (rozdrobniona) na submikronowe cząstki [32]. W moim przypadku badane wolframiany były co prawda paramagnetykami, ale w postaci proszku o wielkości ziarna rzędu mikrona. Pośrednim dowodem na istnienie takiej struktury superparamagnetycznej był pomiar namagnesowania w  $\text{CoGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ , którego moment magnetyczny w temperaturze 4,2 K i w polu magnetycznym 14 T uległ gwałtownemu zmniejszeniu o  $10 \mu_B/\text{f.u.}$  po podstawieniu w miejsce jonu Zn w  $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  jonu Co. Natomiast jego efektywny moment magnetyczny  $\mu_{\text{eff}}$  wyznaczony doświadczalnie odpowiadał dokładnie teoretycznej wartości liczby magnetonów Bohra  $p_{\text{eff}} = \sqrt{p_{\text{Co}}^2 + 4p_{\text{Gd}}^2}$ . Sugeruje to, że w jednodomenowej superparamagnetycznej cząstce  $\text{CoGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  wypadkowy wektor namagnesowania (a nie poszczególne momenty magnetyczne Co i Gd) rotował w kierunku przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego, dając obserwowane doświadczalnie zaniżenie momentu magnetycznego.

Podsumowując stwierdzam, że na podstawie przeprowadzonych badań własności elektrycznych, magnetycznych i rezonansowych oraz z oszacowania

wartości współczynnika rozszczepienia spektroskopowego  $g_{\text{fit}}$  otrzymanego z dopasowania izoterm magnetycznych funkcją Brillouina (tabele 5-7) wynika, że w badanych wolframianach superparamagnetyzm jest immanentnie związany ze sprzężeniem spin-orbita. Siła tego sprzężenia miała wpływ na kształt izoterm magnetycznych oraz formowanie się cząstek jednodomenowych z wektorem namagnesowania pochodzącym od jonów  $\text{RE}^{3+}$ , bądź jonów  $\text{RE}^{3+}$  i  $\text{Co}^{2+}$ .

## 8. Podsumowanie

Badania eksperymentalne obejmujące pomiary temperaturowe oporności elektrycznej właściwej, termosiły, podatności magnetycznej ac i dc, widm EPR oraz izoterm magnetycznych, a także obliczenia energii anizotropii oraz współczynnika rozszczepienia spektroskopowego przedstawione w niniejszej rozprawie, pozwalają na wyciągnięcie istotnych wniosków oraz na wskazanie ważniejszych osiągnięć:

- 1) pomiary oporności elektrycznej właściwej wykonane w wolframianach o najmniejszej liczbie ligandów ujawniły, że związki  $\text{RE}_2\text{WO}_6$  ( $\text{RE}=\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ) są izolatorami aż do temperatury 500 K,
- 2) pomiar termosiły (współczynnika Seebecka) wykonany w  $\text{RE}_2\text{WO}_6$  ( $\text{RE}=\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ) w temperaturze 312 K pokazał szczątkowe przewodnictwo elektryczne typu- $n$ , którego źródłem są wakancje tlenowe grające rolę podwójnych donorów,
- 3) pomiary podatności magnetycznej dc pokazały, że wolframiany  $\text{RE}_2\text{WO}_6$  ( $\text{RE}=\text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}$  i  $\text{Ho}$ ),  $\text{ZnRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  ( $\text{RE}=\text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ) i  $\text{CoRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  ( $\text{RE}=\text{Eu}$  i  $\text{Gd}$ ) spełniają prawo Curie-Weissa i w przedziale temperatur 4,3-280 K są paramagnetykami. Natomiast wolframiany  $\text{RE}_2\text{WO}_6$  ( $\text{RE}=\text{Sm}$  i  $\text{Eu}$ ) oraz  $\text{ZnRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  ( $\text{RE}=\text{Sm}$  i  $\text{Eu}$ ) nie dają odpowiedzi paramagnetycznej na przyłożone pole magnetyczne z uwagi na szerokość multipletów, która jest porównywalna z  $kT$ ,

- 4) z obliczeń efektywnego momentu magnetycznego wynika, że za paramagnetyzm w związkach  $\text{RE}_2\text{WO}_6$  ( $\text{RE}=\text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}$  i  $\text{Ho}$ ) oraz  $\text{ZnRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  ( $\text{RE}=\text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ) odpowiadają wyłącznie pierwiastki RE, natomiast w  $\text{Co}_2\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{14}$  i  $\text{CoRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  ( $\text{RE}=\text{Eu}$  i  $\text{Gd}$ ) pierwiastki RE i Co,
- 5) temperatury Curie-Weissa wyznaczone z temperaturowej zależności odwrotności podatności dc mają wartości ujemne z wyjątkiem wolframianu  $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ . Ich wartości mogą wskazywać na słabe oddziaływania antyferromagnetyczne poniżej temperatury 4,3 K,
- 6) oszacowane, na podstawie fitowania prawa Curie-Weissa, przyczynki podatności magnetycznej niezależne od temperatury mają zawsze wartości dodatnie z wyjątkiem wolframianu  $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ . Sugeruje to, że dominującym przyczynkiem podatności magnetycznej niezależnym od temperatury jest paramagnetyzm Van Vlecka,
- 7) związek  $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  może służyć jako wzorzec paramagnetyzmu ze względu na małe wartości paramagnetycznej temperatury Curie-Weissa  $\theta=0.1$  K, jak również ujemnego i bardzo małego przyczynku podatności magnetycznej niezależnego od temperatury  $\chi_0=-1.978\cdot 10^{-8}$  cm<sup>3</sup>/g w porównaniu do związku  $\text{HgCo}(\text{CNS})_4$ , stosowanego powszechnie jako standard paramagnetyzmu do kalibracji urządzeń magnetycznych,
- 8) izotermy magnetyczne zmierzone w temperaturze 4,2 K i w polach magnetycznych do 14 T wszystkich badanych wolframianów z wyjątkiem  $\text{RE}_2\text{WO}_6$  ( $\text{RE}=\text{Sm}$  i  $\text{Eu}$ ) oraz  $\text{ZnEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  dają się opisać funkcją Brillouina. Fakt ten potwierdza dodatkowo własności paramagnetyczne badanych wolframianów. Izotermy te posiadały pętlę histerezy bez pola koercji i remanencji. Pętla zanikała w temperaturze 30 K zwaną temperaturą blokowania,
- 9) izotermy magnetyczne we współrzędnych  $\sigma(\mu_0 H/T)$  ułożyły się idealnie na jednej krzywej w przypadku  $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ , co sugeruje, że związek ten jest superparamagnetykiem z temperaturą blokowania  $T_B=30$  K. Bliskie

ułożenia na jednej krzywej były izotermy magnetyczne dla  $\text{Nd}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{ZnNd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  i  $\text{CoGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ ,

- 10) widmo EPR wolframianu  $\text{CoGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  zmierzone w temperaturze 4,5 K oraz symulacja linii rezonansowej w 5,6 K dla jonu  $\text{Co}^{2+}$  wykazały, że wartość spinu dla tego jonu wynosi  $S=3/2$ ,
- 11) wartości współczynnika rozszczepienia spektroskopowego oszacowane z dopasowania izoterm magnetycznych funkcją Brillouina wykazały, że wszystkie badane wolframiany mają domieszkę momentu orbitalnego prowadzącą do sprzężenia spin-orbita,
- 12) sprzężenie spin-orbita wpływa na kształt izoterm, formowanie się oraz anizotropię cząstek jednodomenowych z wektorem namagnesowania pochodzącym od jonów ziemi rzadkiej bądź jonów kobaltu, charakterystycznych dla stanu superparamagnetycznego.

Wyniki badań eksperymentalnych oraz obliczeń własności elektrycznych, magnetycznych i rezonansowych wolframianów cynku, kobaltu i ziem rzadkich:  $\text{RE}_2\text{WO}_6$  (RE=Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er),  $\text{Co}_2\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{14}$ ,  $\text{ZnRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  (RE=Nd, Eu, Gd, Dy, Ho) i  $\text{CoRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  (RE=Sm, Eu, Gd) zostały opublikowane w czasopismach o międzynarodowym zasięgu [50, 53, 54 i 57] oraz zaprezentowane na konferencjach krajowych i międzynarodowych.

## 9. Literatura.

- [1] *Nomenklatura chemii nieorganicznej*, red. Z. Stasicka, Wrocław, Wyd. Uniwersytetu Wrocławskiego 1998, ISBN 83-229-1873-9.
- [2] W. Brzyska, *Lantanowce i aktynowce*, Warszawa, WNT 1996, ISBN 83-204-2036-9.
- [3] A. Bielański, *Podstawy chemii nieorganicznej*, t. 3, Warszawa, PWN 1997, ISBN 83-01-12357-5.
- [4] *Chemia nieorganiczna*, t. 2, red. L. Kolditz, Warszawa, PWN 1994, ISBN 83-01-10072-9.
- [5] F.A. Cotton, G. Wilkinson, P.L. Gaus, *Chemia nieorganiczna*, Warszawa, PWN 1998, ISBN 83-01-11772-9.
- [6] C. Feldmann, T. Jüstel, C.R. Ronda, P.J. Schmidt, *Adv. Func. Mater.* 13 (2003) 511–516.
- [7] A. Kato, S. Oishi, T. Shishido, M. Yamazaki, S. Iida, *J. Phys. Chem. Solids* 66 (2005) 2079–2081.
- [8] J. Wang, F. Liu, L. Fu, H. Zhang, *Mat. Lett.* 56 (2002) 300–304.
- [9] A. Senthil Kumaran, S. Moorthy Babu, S. Ganesamoorthy, I. Bhaumik, A. K. Karnal, *J. Cryst. Growth* 292 (2006) 368–372.
- [10] G. Métrat, N. Muhlstein, A. Brenier, G. Boulon, *Optic. Mater.* 8 (1997) 75–82.
- [11] P.A. Atanasov, M. Jiménez de Castro, A. Perea, J. Perrière, J. Gonzalo, C.N. Afonso, *Appl. Surf. Sci.* 186 (2002) 469–473.
- [12] C. Tu, M. Qiu, J. Li, H. Liao, *Optic. Mater.* 16 (2001) 431–436.
- [13] A.A. Demidovich, A.N. Kuzmin, G.I. Ryabtsev, W. Strek, A.N. Titov, *Spectrochim. Acta A* 54 (1998) 1711–1713.
- [14] M.C. Pujol, M. Rico, C. Zaldo, R. Solé, V. Nikolov, X. Solans, M. Aguiló, F. Díaz, *Appl. Phys. B* 68 (1999) 187–197.
- [15] C. Pujol, M. Aguiló, F. Díaz, C. Zaldo, *Optic. Mater.* 13 (1999) 33–40.

- 
- [16] A.S. Grabtchikov, A.N. Kuzmin, V.A. Lisinwtskii, V.A. Orlovich, A.A. Demidovich, K.V. Yumashev, N.V. Kuleshov, H.J. Eichler, M.B. Danailov, *Optic. Mater.* 16 (2001) 349–352.
- [17] M. Rico, M.C. Pujol, X. Mateos, J. Massons, C. Zaldo, M. Aguiló, F. Díaz, *J. Alloys Compd.* 323-324 (2001) 362–366.
- [18] M.C. Pujol, C. Cascales, M. Rico, J. Massons, F. Díaz, P. Porcher, C. Zaldo, *J. Alloys Compd.* 323-324 (2001) 321–325.
- [19] M. Rico, M.C. Pujol, F. Díaz, C. Zaldo, *Appl. Phys., B*, 72 (2001) 157–162.
- [20] Z.X. Cheng, S.J. Zhang, F. Song, H.C. Guo, J.R. Han, H.C. Chen, *J. Phys. Chem. Solids* 63 (2002) 2011–2017.
- [21] V. Petrov, M. Rico, J. Liu, U. Griebner, X. Mateos, J.M. Cano-Torres, V. Volkov, F. Esteban-Betegón, M.D. Serrano, X. Han, C. Zaldo, *J. Non-Crystal. Solids* 352 (2006) 2371–2375.
- [22] J.M. Cano-Torres, X. Han, A. García-Cortés, M.D. Serrano, C. Zaldo, F.J. Valle, X. Mateos, S. Rivier, U. Griebner, V. Petrov, *Mat. Sci. Eng. B* 146 (2008) 22–28.
- [23] M.D. Serrano, F. Esteban-Betegón, C. Zaldo, *J. Cryst. Growth* 275 (2005) e819–e825.
- [24] J. Liu, J.M. Cano-Torres, F. Esteban-Betegón, M.D. Serrano, C. Cascales, C. Zaldo, M. Rico, U. Griebner, V. Petrov, *Opt. Laser Technol.* 39 (2007) 558–561.
- [25] S. Ekambaram, K.C. Patil, M. Maaza, *J. Alloys Compd.* 393 (2005) 81–92.
- [26] S. Neeraj, N. Kijima, A.K. Cheetham, *Chem. Phys. Lett.* 387 (2004) 2–6.
- [27] X-x. Wang, J. Wang, J-x. Shi, Q. Su, M-l. Gong, *Mater. Res. Bull.* 42 (2007) 1699–1673.
- [28] C-H. Chiu, M-F. Wang, C-S. Lee, T-M. Chen, *J. Solid State Chem.* 180 (2007) 619–627.
- [29] T. Kim, S. Kang, *J. Luminesc.* 122-123 (2007) 964–966.
- [30] X-X. Wang, Y-L. Xian, J-X. Shi, Q. Su, M-L. Gong, *Mater. Sci. Engin. B.* 140 (2007) 69–72.



- 
- [31] X. Zhao, X. Wang, B. Chen, Q. Meng, *J. Alloys Comp.* 433 (2007) 352–355.
- [32] C.M. Hurd, *Contemp. Phys.* 23 (1982) 469-493.
- [33] R.M. White, *Kwantowa teoria magnetyzmu*, (PWN, Warszawa, 1979).
- [34] C. Kittel, *Wstęp do fizyki ciała stałego*, (PWN, Warszawa, 1976).
- [35] A.H. Morrish, *The Physical Principles of Magnetism*, (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1965).
- [36] A. Earnshaw, *Introduction to magnetochemistry*, (Academic Press, London and New York, 1968).
- [37] J.J. Prejean, M.J. Joliclerc, P. Mond, *J. Phys.* 41 (1980) 427.
- [38] E. Tomaszewicz, *Solid State Sci.* 8 (2006) 508.
- [39] E. Tomaszewicz, *Thermochim. Acta* 447 (2006) 69.
- [40] V.A.Efremov, A.V.Tyulin, V.K.Trunov, *Kristallographiya* 29 (1984) 904.
- [41] L.H. Brixner, A.W. Sleight, M.S. Liciś, *J. Solid State Chem.* 5 (1972) 186.
- [42] V.I. Tsaryuk, V.F. Zolin, *Spectrochimica Acta* A57 (2001) 355.
- [43] <http://pl.wikipedia.org/wiki/IEEE-488>.
- [44] S. Mazur, *Rozprawa doktorska*, (Uniwersytet Śląski, Katowice, 2010).
- [45] M. Garber, W.G. Henry, H.G. Hoeve, *Can. J. Phys.* 38 (1960) 1595.
- [46] R.D. Heyding, J.B. Taylor, M.L. Hair, *Rev. Sci. Instrum.* 32 (1961) 161.
- [47] T. Groń, J. Krok, J. Warczewski, *Rev. Sci. Instrum.* 56 (1985) 771.
- [48] V.I. Nizhankovskii, L.B. Lugansky, *Meas. Sci. Technol.* 18 (2007) 1533.
- [49] M.J. Mombourquette, J.A. Weil, D.G. McGavin, *EPR-NMR User's Manual*, Department of Chemistry, University of Saskatchewan, Saskatoon, SK, Canada, 1999.
- [50] P. Urbanowicz, E. Tomaszewicz, T. Groń, H. Duda, A.W. Pacyna, T. Mydlarz, *Physica B* 404 (2009) 2213.
- [51] T. Groń, E. Malicka, A.W. Pacyna, *Physica B* 404 (2009) 3554.
- [52] T. Groń, A.W. Pacyna, E. Malicka, *Solid State Phenom.* 170 (2011) 213.
- [53] P. Urbanowicz, E. Tomaszewicz, T. Groń, H. Duda, A.W. Pacyna, T. Mydlarz, H. Fuks, S.M. Kaczmarek, *Solid State Phenom.* 170 (2011) 1.

- 
- [54] P. Urbanowicz, E. Tomaszewicz, T. Groń, H. Duda, A.W. Pacyna, T. Mydlarz, H. Fuks, S.M. Kaczmarek, J. Krok-Kowalski, *J. Phys. Chem. Solids* 72 (2011) 891.
- [55] D.B. Brown, V.H. Crawford, J.W. Hall, W.E. Hatfield, *J. Phys. Chem.* 81 (1977) 1303.
- [56] D. Nelson, W. ter Haar, *Inorg. Chem.* 32 (1993) 182.
- [57] T. Groń, E. Tomaszewicz, P. Urbanowicz, H. Duda, T. Mydlarz, *Acta Phys. Pol. A* 119 (2011) 708.
- [58] A. Worssztynowicz, S.M. Kaczmarek, E. Tomaszewicz, *Solid State Phenom.* 128 (2007) 207.
- [59] D. Skrzypek, E. Malicka, A. Waśkowska, A. Cichoń, *J. Crystal Growth* 312 (2010) 471.
- [60] E. Tomaszewicz, M. Guzik, J. Cybińska, J. Legendziewicz, *Helv. Chim. Acta* 92 (2009) 2274.
- [61] L.I. Schiff, *Quantum Mechanics*, (McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1955).
- [62] S.A. Majetich, J.O. Artman, M.E. McHenry, N.T. Nuhfer, S.W. Stanley, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 16845.

## 10. Spis rysunków i tabel.

- Rys. 1. Namagnesowanie  $M$  w funkcji pola magnetycznego  $H$  dla ferromagnetyka, paramagnetyka i superparamagnetyka.
- Rys. 2. Odwrotność podatności  $1/\chi$  jako funkcja temperatury  $T$  dla spinu  $3/2$  w polu magnetycznym  $30$  kOe. Na rysunku zaznaczone są obszary nasycenia, Curie i Van Vlecka [33].
- Rys. 3. Podatność magnetyczna dla substancji diamagnetycznych i paramagnetycznych zależnych (linia ciągła) i niezależnych (linie przerywane) od temperatury [34].
- Rys. 4. Ilustracja liczb kwantowych jako rzut wektora  $l$  na kierunek pola magnetycznego  $H$  dla  $n=3$  [36].
- Rys. 5. Proste (a) i bardziej złożone (b) sposoby dodawania wektorów  $L$  i  $S$ , dające wymierne (a) i niewymierne (b) wartości wypadkowego momentu pędu  $J$  [36].
- Rys. 6. Przestrzenne ułożenie orbit elektronowych i precesujących wektorów  $l_i$  i  $l_k$  wokół kierunku wypadkowego momentu pędu  $L$  [36].
- Rys. 7. Sprzężenie pomiędzy wektorami  $L$  i  $S$  oraz stowarzyszonymi z nimi momentami magnetycznymi  $\mu_L$  i  $\mu_S$ . Z powodu anomalii spinowej wypadkowy moment magnetyczny  $\mu_{LS}$  jest zwrócony przeciwnie do wypadkowego moment pędu  $J$ . Przy dużej precesji  $\mu_L$  i  $\mu_S$  składowa BC uśrednia się do zera dając wypadkowy moment magnetyczny  $\mu$  w kierunku  $J$  [36].
- Rys. 8. Rozszczepienie swobodnego jonu w konfiguracji  $d^5$  w polu magnetycznym ilustrujące sprzężenie spinowe, orbitalne i spinowo-orbitalne [36].
- Rys. 9. Wykres namagnesowania  $M$  funkcji  $H/T$  soli paramagnetycznych zawierających trójwartościowe jony chromu, żelaza i gadolinu o całkowitym spinie wynoszącym odpowiednio  $3/2$ ,  $5/2$  i  $7/2$ . Linia ciągła jest funkcją Brillouina [35].
- Rys. 10. Zdeformowane, izolowane bipiramidy trygonalne  $WO_5$  oraz nierównoważne, zdeformowane sześciiany  $REO_8$  w wolframianach  $RE_2WO_6$  [40].
- Rys. 11. Widma IR wolframianów  $Ho_2WO_6$  i  $Er_2WO_6$  [40].
- Rys. 12. Widma IR wolframianów  $Eu_2WO_6$  i  $Gd_2WO_6$  [41].
- Rys. 13. Układ do pomiaru przewodnictwa elektrycznego i termosyły [44].
- Rys. 14. Stanowisko pomiarowe wysokotemperaturowe [44].
- Rys. 15. Stanowisko pomiarowe wysokotemperaturowe z pokrywą [44].
- Rys. 16. Stanowisko pomiarowe niskotemperaturowe [44].
- Rys. 17. Układ próżniowy, dewary helowy i azotowy [44].
- Rys. 18. Profil nabiegunników i orientacja położenia próbki w płaszczyźnie  $xz$  wyrażona w centymetrach i calach [46].
- Rys. 19. Wartości  $gradH$  i iloczynu  $HgradH$  w funkcji pola magnetycznego  $H$  w miejscu położenia próbki (dzięki uprzejmości A.W. Pacyny).
- Rys. 20. Wartości iloczynu  $HgradH$  i  $(HgradH)_{Cu}$  w funkcji natężenia prądu  $I$  płynącego w uzwojeniach elektromagnesu dla miedzianego pojemnika (dzięki uprzejmości A.W. Pacyny).
- Rys. 21. Widok ogólny wagi Cahana i elektromagnesu (dzięki uprzejmości A.W. Pacyny).
- Rys. 22. Po lewej układ cewek: pierwotnej (primary coil) zasilanej prądem zmiennym (ac current source) i wtórnych detekcyjnych (secondary coil) przeciwsobnie połączonych oraz pole odniesienia  $H$ . W

górnjej cewce wtórnej umieszczona jest próbka. Po prawej odpowiedź  $\Delta m$  na oscylację pola magnetycznego  $\Delta H = H_{ac}$ . Stąd mierzona podatność magnetyczna  $\chi_{ac} = \Delta m / \Delta H = \alpha U / V f H_{ac}$ , gdzie  $\alpha$  – stała kalibracyjna,  $U$  – napięcie,  $V$  – objętość próbki i  $f$  – częstotliwość (dzięki uprzejmości A.W. Pacyny).

Rys. 23. Schemat blokowy magnetometru LakeShore 7225 (dzięki uprzejmości A.W. Pacyny).

Rys. 24. Schemat blokowy magnetometru wibracyjnego z silnikiem krokowym [48].

Rys. 25. Izoterma namagnesowania monokryształu niobu ilustrująca czułość magnetometru [48].

Rys. 26. Głowica magnetometru wibracyjnego [48].

Rys. 27. Spektrometr Bruker EleXsys E500 EPR z falą ciągłą do badań elektronowego rezonansu paramagnetycznego.

Rys. 28. Zależność oporności elektrycznej właściwej ( $\ln\rho$ ) w funkcji odwrotności temperatury ( $10^3/T$ ) w wolframianach  $RE_2WO_6$  (gdzie  $RE=Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho$ ) [50].

Rys. 29. Zależność termosyły  $S$  w funkcji liczby atomowej  $Z$  pierwiastka  $RE$  w temperaturze 312 K w wolframianach  $RE_2WO_6$  (gdzie  $RE=Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho$ ) [50].

Rys. 30. Podatność statyczna w funkcji temperatury  $\chi_\sigma(T)$ ,  $1/\chi_\sigma(T)$   $1/(\chi_\sigma - \chi_0)(T)$  i  $(T - \theta)/C_\sigma$  dla  $Nd_2WO_6$  [50].

Rys. 31. Podatność statyczna w funkcji temperatury  $\chi_\sigma(T)$ ,  $1/\chi_\sigma(T)$   $1/(\chi_\sigma - \chi_0)(T)$  i  $(T - \theta)/C_\sigma$  dla  $Gd_2WO_6$  [50].

Rys. 32. Podatność statyczna w funkcji temperatury  $\chi_\sigma(T)$ ,  $1/\chi_\sigma(T)$   $1/(\chi_\sigma - \chi_0)(T)$  i  $(T - \theta)/C_\sigma$  dla  $Dy_2WO_6$  [50].

Rys. 33. Podatność statyczna w funkcji temperatury  $\chi_\sigma(T)$ ,  $1/\chi_\sigma(T)$   $1/(\chi_\sigma - \chi_0)(T)$  i  $(T - \theta)/C_\sigma$  dla  $Ho_2WO_6$  [50].

Rys. 34. Podatność statyczna w funkcji temperatury  $\chi_\sigma(T)$ ,  $1/\chi_\sigma(T)$   $1/(\chi_\sigma - \chi_0)(T)$  i  $(T - \theta)/C_\sigma$  dla  $Co_2Sm_2W_3O_{14}$  [53].

Rys. 35. Podatność statyczna w funkcji temperatury  $\chi_\sigma(T)$ ,  $1/\chi_\sigma(T)$   $1/(\chi_\sigma - \chi_0)(T)$  i  $(T - \theta)/C_\sigma$  dla  $ZnNd_4W_3O_{16}$  [54].

Rys. 36. Podatność statyczna w funkcji temperatury  $\chi_\sigma(T)$  dla  $ZnEu_4W_3O_{16}$  [54].

Rys. 37. Podatność statyczna w funkcji temperatury  $\chi_\sigma(T)$ ,  $1/\chi_\sigma(T)$   $1/(\chi_\sigma - \chi_0)(T)$  i  $(T - \theta)/C_\sigma$  dla  $ZnGd_4W_3O_{16}$  [54].

Rys. 38. Podatność statyczna w funkcji temperatury  $\chi_\sigma(T)$ ,  $1/\chi_\sigma(T)$   $1/(\chi_\sigma - \chi_0)(T)$  i  $(T - \theta)/C_\sigma$  dla  $ZnDy_4W_3O_{16}$  [54].

Rys. 39. Podatność statyczna w funkcji temperatury  $\chi_\sigma(T)$ ,  $1/\chi_\sigma(T)$   $1/(\chi_\sigma - \chi_0)(T)$  i  $(T - \theta)/C_\sigma$  dla  $ZnHo_4W_3O_{16}$  [54].

Rys. 40. Podatność statyczna w funkcji temperatury  $\chi_\sigma(T)$ ,  $1/\chi_\sigma(T)$   $1/(\chi_\sigma - \chi_0)(T)$  i  $(T - \theta)/C_\sigma$  dla  $CoEu_4W_3O_{16}$  [54].

Rys. 41. Podatność statyczna w funkcji temperatury  $\chi_\sigma(T)$ ,  $1/\chi_\sigma(T)$   $1/(\chi_\sigma - \chi_0)(T)$  i  $(T - \theta)/C_\sigma$  dla  $CoGd_4W_3O_{16}$  [54].

Rys. 42. Podatność dynamiczna rzeczywista  $\chi'$  i urojona  $\chi''$  w funkcji temperatury  $T$  dla  $Sm_2WO_6$  [50].

Rys. 43. Podatność dynamiczna rzeczywista  $\chi'$  i urojona  $\chi''$  w funkcji temperatury  $T$  dla  $Eu_2WO_6$  [50].

Rys. 44. Podatność dynamiczna rzeczywista  $\chi'$  i urojona  $\chi''$  w funkcji temperatury  $T$  dla  $Nd_2WO_6$  [50].

Rys. 45. Podatność dynamiczna rzeczywista  $\chi'$  i urojona  $\chi''$  w funkcji temperatury  $T$  dla  $Gd_2WO_6$  [50].

- Rys. 46. Podatność dynamiczna rzeczywista  $\chi'$  i urojona  $\chi''$  w funkcji temperatury  $T$  dla  $\text{Gd}_2\text{WO}_6$  [50].
- Rys. 47. Podatność dynamiczna rzeczywista  $\chi'$  i urojona  $\chi''$  w funkcji temperatury  $T$  dla  $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ .
- Rys. 48. Podatność dynamiczna rzeczywista  $\chi'$  i urojona  $\chi''$  w funkcji temperatury  $T$  dla  $\text{ZnEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ .
- Rys. 49. Podatność dynamiczna rzeczywista  $\chi'$  i urojona  $\chi''$  w funkcji temperatury  $T$  dla  $\text{CoEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  [50].
- Rys. 50. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego  $\sigma(\mu_0H)$  dla  $\text{Nd}_2\text{WO}_6$  [57].
- Rys. 51. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego podzielonego przez temperaturę  $\sigma(\mu_0H/T)$  dla  $\text{Nd}_2\text{WO}_6$  [57].
- Rys. 52. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego  $\sigma(\mu_0H)$  dla  $\text{Sm}_2\text{WO}_6$  [50].
- Rys. 53. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego  $\sigma(\mu_0H)$  dla  $\text{Eu}_2\text{WO}_6$  [57].
- Rys. 54. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego podzielonego przez temperaturę  $\sigma(\mu_0H/T)$  dla  $\text{Eu}_2\text{WO}_6$  [57].
- Rys. 55. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego  $\sigma(\mu_0H)$  dla  $\text{Gd}_2\text{WO}_6$  [57].
- Rys. 56. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego podzielonego przez temperaturę  $\sigma(\mu_0H/T)$  dla  $\text{Gd}_2\text{WO}_6$  [57].
- Rys. 57. Namagnesowanie w funkcji temperatury  $\sigma(T)$  w polu magnetycznym  $\mu_0H=1$  T dla  $\text{Gd}_2\text{WO}_6$ .
- Rys. 58. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego  $\sigma(\mu_0H)$  dla  $\text{Dy}_2\text{WO}_6$  [50].
- Rys. 59. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego  $\sigma(\mu_0H)$  dla  $\text{Ho}_2\text{WO}_6$  [50].
- Rys. 60. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego  $\sigma(\mu_0H)$  dla  $\text{Er}_2\text{WO}_6$  [57].
- Rys. 61. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego  $\sigma(\mu_0H)$  dla  $\text{Co}_2\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{14}$  [53].
- Rys. 62. Namagnesowanie w funkcji temperatury  $\sigma(T)$  w polu magnetycznym  $\mu_0H=1,0$  i  $2,0$  T dla  $\text{Co}_2\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{14}$  [53].
- Rys. 63. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego podzielonego przez temperaturę  $\sigma(\mu_0H/T)$  dla  $\text{Co}_2\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{14}$ .
- Rys. 64. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego  $\sigma(\mu_0H)$  dla  $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  [54].
- Rys. 65. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego podzielonego przez temperaturę  $\sigma(\mu_0H/T)$  dla  $\text{ZnNd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ .
- Rys. 66. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego  $\sigma(\mu_0H)$  dla  $\text{ZnEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  [54].
- Rys. 67. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego podzielonego przez temperaturę  $\sigma(\mu_0H/T)$  dla  $\text{ZnEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ .
- Rys. 68. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego  $\sigma(\mu_0H)$  dla  $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  [54].
- Rys. 69. Namagnesowanie w funkcji temperatury  $\sigma(T)$  w polu magnetycznym  $\mu_0H=1,0$  T dla  $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  [54].
- Rys. 70. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego podzielonego przez temperaturę  $\sigma(\mu_0H/T)$  dla  $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  [54].
- Rys. 71. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego  $\sigma(\mu_0H)$  dla  $\text{ZnDy}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  [54].
- Rys. 72. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego podzielonego przez temperaturę  $\sigma(\mu_0H/T)$  dla  $\text{ZnDy}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ .
- Rys. 73. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego  $\sigma(\mu_0H)$  dla  $\text{ZnHo}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  [54].
- Rys. 74. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego podzielonego przez temperaturę  $\sigma(\mu_0H/T)$  dla  $\text{ZnHo}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ .

- Rys. 75. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego  $\sigma(\mu_0 H)$  dla  $\text{CoSm}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  [54].
- Rys. 76. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego  $\sigma(\mu_0 H)$  dla  $\text{CoEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  [54].
- Rys. 77. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego podzielonego przez temperaturę  $\sigma(\mu_0 H/T)$  dla  $\text{CoEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ .
- Rys. 78. Namagnesowanie w funkcji temperatury  $\sigma(T)$  w polu magnetycznym  $\mu_0 H = 1,0$  T dla  $\text{CoEu}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  i  $\text{CoGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  [54].
- Rys. 79. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego  $\sigma(\mu_0 H)$  dla  $\text{CoGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  [54].
- Rys. 80. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego podzielonego przez temperaturę  $\sigma(\mu_0 H/T)$  dla  $\text{CoGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ .
- Rys. 81. Amplituda sygnału EPR  $d\chi_{\text{EPR}}/dB$  w funkcji pola magnetycznego  $B$  w przedziale temperatur 88-238 K dla  $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  [54].
- Rys. 82. Amplituda sygnału EPR  $d\chi_{\text{EPR}}/dB$  w funkcji pola magnetycznego  $B$  w temperaturze 88 K dla  $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ . Dopasowanie liniami Gaussa (G) i Lorentza (L):  $0.8G + 0.2L$ .
- Rys. 83. Szerokość linii EPR  $\Delta B$  i podatność spinowa  $DI$  w funkcji temperatury  $T$  dla  $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  [54].
- Rys. 84. Amplituda sygnału EPR  $d\chi_{\text{EPR}}/dB$  w funkcji pola magnetycznego  $B$  w przedziale temperatur 4,5-188,5 K dla  $\text{CoGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ . We wstawce powiększona krzywa rezonansowa w temperaturze 4,5 K [54].
- Rys. 85. Symulacja amplitudy sygnału EPR  $d\chi_{\text{EPR}}/dB$  w funkcji pola magnetycznego  $B$  w temperaturze 5,6 K dla jonu  $\text{Co}^{2+}$  o spinie  $S=3/2$ . Parametry krystaliczne tesseralne:  $B_0^2=0,055$ ,  $B_0^4=0,060$ . Szerokość linii:  $\Delta B=23$  mT.
- Rys. 86. Szerokość linii EPR  $\Delta B$  i podatność spinowa  $DI$  w funkcji temperatury  $T$  dla  $\text{CoGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ .  $T_0$  jest temperaturą charakterystyczną podatności spinowej  $DI$  [54].
- Rys. 87. Energia anizotropii  $K_a$  w funkcji temperatury  $T$  dla  $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  i  $\text{CoGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ .  $T_B$  jest temperaturą blokowania [54].
- Rys. 88. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego podzielonego przez temperaturę  $\sigma(\mu_0 H/T)$  dla  $\text{RE}_2\text{WO}_6$  (gdzie  $\text{RE}=\text{Nd}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Dy}$  i  $\text{Ho}$ ). Linia ciągła  $B_J(x)$  jest funkcją Brillouina, gdzie  $x=g_{\text{eff}}J\mu_B H/kT$  [50].
- Rys. 89. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego podzielonego przez temperaturę  $\sigma(\mu_0 H/T)$  dla  $\text{Co}_2\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{14}$ . Linia ciągła  $B_J(x)$  jest funkcją Brillouina, gdzie  $x=g_{\text{eff}}J\mu_B H/kT$  [53].
- Rys. 90. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego podzielonego przez temperaturę  $\sigma(\mu_0 H/T)$  dla  $\text{ZnRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  ( $\text{RE}=\text{Nd}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Dy}$ ,  $\text{Ho}$ ). Linia ciągła  $B_J(x)$  jest funkcją Brillouina, gdzie  $x=g_{\text{eff}}J\mu_B H/kT$  [54].
- Rys. 91. Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego podzielonego przez temperaturę  $\sigma(\mu_0 H/T)$  dla  $\text{CoRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  ( $\text{RE}=\text{Sm}$ ,  $\text{Eu}$ ,  $\text{Gd}$ ). Linia ciągła  $B_J(x)$  jest funkcją Brillouina, gdzie  $x=g_{\text{eff}}J\mu_B H/kT$  [54].
- Tabela 1. Efektywne liczby magnetonów  $p_{\text{eff}}$  dla jonów ziem rzadkich [34-36].
- Tabela 2. Parametry magnetyczne związków  $\text{RE}_2\text{WO}_6$  (gdzie  $\text{RE}=\text{Nd}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Dy}$  i  $\text{Ho}$ ).  $C_\sigma$  jest stałą Curie,  $\mu_{\text{eff}}$  jest efektywnym momentem magnetycznym,  $\theta$  jest paramagnetyczną temperaturą Curie-Weissa,  $\chi_0$  jest przyczynkiem podatności magnetycznej niezależnym od temperatury [50].

- Tabela 3. Parametry magnetyczne związków  $\text{ZnRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  (gdzie  $\text{RE}=\text{Nd, Gd, Dy i Ho}$ ).  $C_\sigma$  jest stałą Curie,  $\mu_{\text{eff}}$  jest efektywnym momentem magnetycznym,  $\theta$  jest paramagnetyczną temperaturą Curie-Weissa,  $\chi_0$  jest przyczynkiem podatności magnetycznej niezależnym od temperatury [54].
- Tabela 4. Parametry magnetyczne związków  $\text{CoRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  (gdzie  $\text{RE}=\text{Eu i Gd}$ ).  $C_\sigma$  jest stałą Curie,  $\mu_{\text{eff}}$  jest efektywnym momentem magnetycznym,  $\theta$  jest paramagnetyczną temperaturą Curie-Weissa,  $\chi_0$  jest przyczynkiem podatności magnetycznej niezależnym od temperatury [54].
- Tabela 5. Parametry funkcji Brillouina dla związków  $\text{RE}_2\text{WO}_6$  (gdzie  $\text{RE}=\text{Nd, Gd, Dy i Ho}$ ).  $J$  jest liczbą kwantową wypadkowego momentu pędu jonu RE [35],  $\sigma_0$  jest namagnesowaniem dla największej wartości  $\mu_0 H/T$ ,  $g_{\text{fit}}$  jest czynnikiem Landégo wynikającym z dopasowania i  $R^2$  jest współczynnikiem zbieżności.
- Tabela 6. Parametry funkcji Brillouina dla związków  $\text{ZnRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  ( $\text{RE}=\text{Nd, Gd, Dy, Ho}$ ).  $J$  jest liczbą kwantową wypadkowego momentu pędu jonu RE [35],  $\sigma_0$  jest namagnesowaniem dla największej wartości  $\mu_0 H/T$ ,  $g_{\text{fit}}$  jest czynnikiem Landégo wynikającym z dopasowania i  $R^2$  jest współczynnikiem zbieżności [54].
- Tabela 7. Parametry funkcji Brillouina dla związków  $\text{CoRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  ( $\text{RE}=\text{Sm, Eu, Gd}$ ).  $J$  jest liczbą kwantową wypadkowego momentu pędu jonu  $\text{RE}^{3+}$  i  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\sigma_0$  jest namagnesowaniem dla największej wartości  $\mu_0 H/T$ ,  $g_{\text{fit}}$  jest czynnikiem Landégo wynikającym z dopasowania i  $R^2$  jest współczynnikiem zbieżności [54].

## 11. Dorobek naukowy autora.

### a) Publikacje.

- 1) P. Urbanowicz, J. Kusz, J. Warczewski, *Thermochimica Acta* 92 (1985) 823-826.  
"The DTA and X-ray preliminary study of  $\text{Rb}_2\text{CoCl}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{CoCl}_4$  and  $\text{Li}_2\text{CoCl}_4$ ".
- 2) J. Warczewski, P. Urbanowicz, J. Kusz, *Crystal Research and Technology* 21 (1986) K131-K133.  
"On the crystal lattice modulation in  $\text{K}_2\text{CoBr}_4$ ".
- 3) J. Warczewski, P. Urbanowicz, J. Kusz, *Phase Transitions* 8 (1987) 330-330.  
"On the commensurate modulation in  $\text{K}_2\text{CoBr}_4$ ".
- 4) P. Urbanowicz, S.J. Rzoska, M. Paluch, B. Sawicki, A. Szulc, J. Ziolo, *Chemical Physics* 201 (1995) 575-582.  
„Influence of intermolecular interactions on the sign of  $dT(c)/dp$  in critical solutions”.
- 5) P. Urbanowicz, S.J. Rzoska, *Phase Transitions* 56 (1996) 239-246.  
“Influence of high hydrostatic pressure on a nitrobenzene-dodecane critical solution”.
- 6) S.J. Rzoska, M. Paluch, P. Habdas, A. Drozd-Rzoska, P. Urbanowicz, *Europhysics Letters* 45 (1999) 334-340.  
“Pressure behaviour of dielectric permittivity on approaching the near-critical consolute point”.
- 7) P. Urbanowicz, T. Kupka, R. Wrzalik, K. Pasterny, *Journal of Molecular Structure* 482 (1999) 409-414.  
”Molecular orbital studies of harmonic vibrations of nitrobenzene in the gas phase and solution using semi-empirical, ab initio and density functional theory calculations”.
- 8) P. Habdas, P. Urbanowicz, P. Malik, S.J. Rzoska, *Phase Transitions* 73 (2001) 439-445.  
”Temperature studies of dielectric permittivity and mass density pretransitional anomalies in binary mixtures”.
- 9) J.J. Makosz, P. Urbanowicz, *Zeitschrift für Naturforschung Section AA Journal of Physical Sciences* 57 (2002) 119-125.  
”Relaxation and resonance absorption in dielectrics”.



- 10) T. Groń, A. Krajewski, H. Duda, P. Urbanowicz, *Physica B* 373 (2006) 245-252.  
"Influence of nonstoichiometry on the lattice excitations in the  $Zn_xCu_yCr_zSe_4$  p-type spinel ferromagnetic conductors".
- 11) J.J. Makosz, P. Urbanowicz, M. Paluch, *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (2008) 1044-1047.  
"The extended Debye model analysis of Poley absorption in glass-forming toluene"
- 12) P. Urbanowicz, E. Tomaszewicz, T. Groń, H. Duda, A.W. Pacyna, T. Mydlarz, *Physica B* 404 (2009) 2213-2217.  
"Magnetic properties of  $R_2WO_6$  (where  $R=Nd, Sm, Eu, Gd, Dy$  and  $Ho$ )".
- 13) P. Urbanowicz, E. Tomaszewicz, T. Groń, H. Duda, A.W. Pacyna, T. Mydlarz, H. Fuks, S.M. Kaczmarek, *Solid State Phenommena* 170 (2011) 1-4.  
"Influence of Co moment on magnetic properties of  $Co_2Sm_2W_3O_{14}$ ".
- 14) P. Urbanowicz, E. Tomaszewicz, T. Groń, H. Duda, A.W. Pacyna, T. Mydlarz, H. Fuks, S.M. Kaczmarek, J. Krok-Kowalski, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 72 (2011) 891-898.  
"Superparamagnetic-like behavior and spi-orbit coupling in  $(Co,Zn)RE_4W_3O_{16}$  tungstates ( $RE=Nd, Sm, Eu, Gd, Dy$  and  $Ho$ )".
- 15) T. Groń, E. Tomaszewicz, P. Urbanowicz, H. Duda, T. Mydlarz, *Acta Phys. Pol. A* 119 (2011) 708-710.  
"Superparamagnetic-Like Behaviour in  $RE_2WO_6$  Tungstates (Where  $RE=Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho$  and  $Er$ )".

b) Komunikaty na konferencjach krajowych i zagranicznych.

- 1) J. Warczewski, P. Urbanowicz, J. Kusz, *7th Polish Czechoslovak Seminar "Structural and Ferroelectric Phase Transitions in Crystals"*, Karpacz, Poland, May 27-30, 1986.  
"On the phase transformations in  $K_2CoBr_4$ ".
- 2) J. Warczewski, P. Urbanowicz, J. Kusz, *Tenth European Crystallographic Meeting*, Wrocław, Poland, August 5-9, 1986. Book of Abstracts, p.506.  
"On the commensurate modulation in  $K_2CoBr_4$ ".
- 3) S.J Rzoska, P. Urbanowicz, J. Ziolo, *Proceedings the 9<sup>th</sup> National Seminar on Phase Transitions and Critical Phenomena*, Kudowa, Poland, April 28<sup>th</sup> – May 1<sup>th</sup>, 1992.  
"The influence of high hydrostatic pressure on critical properties of binary solutions of limited miscibility".

- 4) P. Urbanowicz, R. Wrzalik, T. Kupka, G. Pasterna, K. Pasterny, Europhysics Conference on Computational Physics. Modelling collective phenomena in complex systems, Granada, Spain, Sept. 2 -5, 1998.  
"Theoretical and experimental IR and NMR studies on nitrobenzene in gas phase and solution".
- 5) P. Urbanowicz, R. Wrzalik, K. Pasterny, XXIV European Congress on Molecular Spectroscopy (EUCMOS XXIV), 23-28, August, 1998, Prague, Czech Republic.  
"Study of nitrobenzene using semiempirical and DFT methods".
- 6) P. Urbanowicz, J. Makosz, K. Pasterny, Dielectric and Related Phenomena (DRP'98), 24-27 September, 1998, Szczyrk, Poland.  
"Molecular dipole moments determined from dielectric measurements in very diluted solutions".
- 7) P. Urbanowicz, E. Tomaszewicz, T. Groń, S. Mazur, A.W. Pacyna, T. Mydlarz, *16<sup>th</sup> International Conference on Solid Compounds of Transition Elements*, July 26-31, 2008, Dresden, Germany. Book of Abstracts, p.57.  
"Paramagnetism of  $\text{RE}_2\text{WO}_6$  (where RE=Nd, Sm, Eu, Gd, Dy and Ho)".
- 8) T. Groń, E. Tomaszewicz, P. Urbanowicz, H. Duda, T. Mydlarz, *XXXIX "Jaszowiec" International School & Conference on the Physics of Semiconductors*, Krynica-Zdrój, Poland, June 19<sup>th</sup>-24<sup>th</sup>, 2010, Book of Abstracts, TuP58, p.168.  
"Superparamagnetic-like behavior in  $\text{RE}_2\text{WO}_6$  tungstates (where RE=Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho and Er)".
- 9) P. Urbanowicz, E. Tomaszewicz, T. Groń, H. Duda, A.W. Pacyna, T. Mydlarz, H. Fuks, S.M. Kaczmarek, *17<sup>th</sup> International Conference on Solid Compounds of Transition Elements*, Annecy, France, September 5<sup>th</sup> – 10<sup>th</sup>, 2010, Abstract-ID-32, Mo-P-64, p.54.  
"Influence of Co moment on magnetic properties of  $\text{Co}_2\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{14}$  tungstate".
- 10) Urbanowicz, E. Tomaszewicz, T. Groń, H. Duda, Z. Kukuła, *40<sup>th</sup> "Jaszowiec" International School & Conference on the Physics of Semiconductors*, Krynica-Zdrój, Poland, June 25<sup>th</sup> – July 1<sup>st</sup>, 2011, MoP31, p.69.  
"Residual Paramagnetism at High-Temperature Semiconductors  $\text{CuEu}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$  and  $\text{Cu}_3\text{Eu}_2\text{W}_4\text{O}_{18}$ ".

## 12. Summary.

### *Influence of the spin-orbit coupling on the superparamagnetic properties of the tungstates containing zinc, cobalt and rare earth metals*

Magnetic susceptibility, magnetization, electrical resistivity, thermoelectric power and electron paramagnetic resonance measurements carried out on  $\text{RE}_2\text{WO}_6$  (RE=Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho and Er),  $\text{Co}_2\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{14}$  and  $(\text{Co,Zn})\text{RE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  (RE=Nd, Sm, Eu, Gd, Dy and Ho) compounds revealed an insulating state and a weak  $n$ -type conduction in  $\text{RE}_2\text{WO}_6$  as well as a disordered state of magnetic moments above 4.2 K for all compounds under study with the exception the tungstates containing Sm and Eu elements, where a weak response to magnetic field was observed.

$\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  tungstate requires a special attention because of small values of both positive paramagnetic Curie-Weiss temperature  $\theta = 0.1$  K and the negative temperature independent contribution of magnetic susceptibility  $\chi_0 = -1.978 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{g}$ , indicating a lack and/or existence of only parasitic magnetic interactions from one side and a compensation of different temperature independent magnetic susceptibility contributions from the other one. By that reason,  $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  tungstate could serve as a paramagnetic standard.

The magnetization isotherms of majority of the tungstates under study revealed a hysteresis with zero coercivity and remanence characteristic for the superparamagnetic-like behavior with blocking temperature  $T_B=30$  K. Fitting procedure of the Landé factor revealed that the stronger the orbital contribution, the weaker the superparamagnetic effect, namely for  $\text{ZnRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ . In case of  $\text{CoRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$  a significant participation of the  $\text{Co}^{2+}$  moment in the spontaneous magnetization was observed.

The studies presented by the author prove that the powder tungstates under study seem to be formed as the ferro- and/or ferrimagnetic single-domain particles not interacting with one another.